LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XLVIII - VOLUME XLVIII - 1918

PARTE PRIMA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLVIII

PARTE PRIMA

FASCICOLO I e II.

(Pubblicato il 20 febbraio 1918).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 31 marzo 1918).

FASCICOLO IV, V e VI.

(Pubblicato il 31 agosto 1918).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sopra un nuovo metodo generale di determinazione dell'Iodio nei composti inorganici ed organici.

Nota di N. TARUGI.

Le ricerche che ci hanno condotto alla proposta di un nuovo metodo generale per la determinazione dell'Iodio in qualsiasi composto sono state quelle iniziate per la determinazione di tale elemento nelle soluzioni acquose di tricloruro di Iodio proposte ed usate quale il più potente ed innocuo sterilizzatore delle acque ([1]).

Nella letteratura chimica finora per la fissazione del titolo di una soluzione di tricloruro di Iodio non si avevano che vaghe prescrizioni limitate alla valutazione complessiva degli alogeni attivi coi soliti metodi analitici. Era necessario invece stabilire con metodi esatti e relativamente semplici, non solo il contenuto complessivo alogenico attivo, ma le quantità rispettive dei 2 alogeni per poter verificare se si tratti di miscele di tricloruro e monocloruro o di tricloruro con eccesso di cloro e conseguentemente precisare ancora la proporzione di tali alogeni sotto forma di idracidi.

Il tricloruro di Iodio in soluzione di concentrazione superiore al 27 $^0|_0$ mantiene inalterato il suo titolo anche per anni purchè conservato in vasi colorati e difesi dal pulviscolo atmosferico.

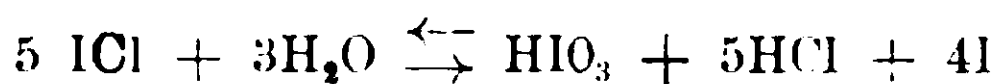
La dissociazione del tricloruro di Iodio in monocloruro e cloro che si verifica nel tricloruro allo stato solido e da riuscire completa

([1]) Tarugi e Bracci. Igiene moderna. Anno VIII, N. 5.

a temperature superiori a 25°, è minima nelle soluzioni ad alta concentrazione e chiuse, giacchè non solo il cloro reso libero nella prima fase arresta il progredire della dissociazione, ma anche l'acido cloridrico che può originarsi a spese del cloro per azione dell'acqua, è capace di arrestare alla sua volta la dissociazione del tricloruro di Iodio. Non diversamente può spiegarsi la conservazione del titolo in tricloruro di iodio di soluzioni acquose lasciate a se per lungo tempo.

Appena preparate fu constatato in esse un piccolo eccesso di cloro trasformatosi questo certamente in seguito in acido cloridrico il quale sembra che funzioni da stabilizzatore della soluzione. Tutto questo nel caso di tricloruro di Iodio con un eccesso di cloro: quando si tratta di soluzioni di tricloruro di Iodio puro in cui gli alogeni si trovano nelle proporzioni stechiometriche stabilite con dati analitici appena preparate, dopo alcuni giorni fu sperimentalmente verificata una diminuizione del cloro e conseguentemente la formazione di piccola quantità di monocloruro di Iodio e acido cloridrico; anche in questo caso la reazione si arresta poichè esaminata la soluzione dopo molti mesi si mostrò assolutamente identica nel suo titolo complessivo di alogeni attivi e nei rapporti fra cloro e iodio.

Questi risultati ci persuasero che in tali condizioni di concentrazione e in presenza di idracido anche la decomposizione idrolitica del monocloruro di Iodio.

$$5\ ICl + 3H_2O \rightleftarrows HIO_3 + 5HCl + 4I$$

in soluzione concentrata non si realizza, ma anzi avviene la reazione inversa se ad una soluzione concentrata di monocloruro di Iodio acida per acido cloridrico si aggiunge dell'acido iodico. Difatti l'aggiunta di una piccola quantità di acido iodico alla soluzione il cui titolo era divenuto costante produsse un aumento nel quantitativo alogenico attivo e relativamente al cloro si raggiunse di nuovo la cifra che aveva la soluzione appena preparata. Che l'acidità o il cloro libero sieno fattori di stabilizzazione delle soluzioni tanto di tricloruro di Iodio che di monocloruro è provato dalla semplice esperienza che segue: se ad una soluzione anche della più alta concentrazione e d'un grado dato di acidità per acido cloridrico, o con un eccesso di cloro s'aggiunge una goccia d'una soluzione o di carbonato o di tiosolfato di sodio sul punto in cui avviene la neutralizzazione o la fissazione

dell'alogeno libero s'avverte benissimo la formazione per quanto fugace d'iodio libero, dovuta alla data decomposizione:

$$5ICl_3 + 3H_2O = HIO_3 + 4I + 5HCl.$$

Come materiale di studio facemmo uso sempre di soluzioni di tricloruro di iodio preparate colla seguente tecnica.

In gr. 28,68 di Iodio purissimo sospesi in circa 80 cc. di acqua distillata (e introdotta in un pallone raffreddato esternamente con ghiaccio e precedentemente pesato) facemmo passare una regolare corrente di gas cloro puro; quando tutto il iodio fu sciolto e sopra il livello del liquido rosso scuro si vedeva il colore verdastro del cloro che fuori usciva libero senza più assorbirsi, la reazione a questo punto si ritenne finita, l'aumento di peso constatato fu di gr. 24,2 (calcolato 24,05); con acqua distillata si portò al volume di 100 cc. quindi nel liquido si calcolava gr. 52,73 di tricloruro di Iodio $^0/_0$ in volume. Questa soluzione a 25° aveva una densità uguale a 1,365.

La determinazione degli alogeni attivi mediante iposolfito dette

				$\frac{\text{di } Na_2S_2O_3}{10/n}$
I. Esp. gr. 1	di liquido	richiesero	cc	66,14
II. Esp. gr. 1	»	»		66,15
III. Esp. gr. 1	»	»		66,18
IV. Esp. gr. 1	»	»		66,17
			Media	66,16.

Per volume avremo 1 cc. 90,24.

Mediante alluminio in piccole lastre in adatto palloncino munito di refrigerante procedevasi alla riduzione totale degli alogeni di gr. 1 di soluzione di tricloruro di Iodio e nel liquido ridotto determinammo complessivamente gl'idracidi tanto colla soluzione titolata di $AgNO_3$ che con quella di NaOH.

			$\frac{AgNO_3}{n/10}$		
I. Esp. 1 gr.	di liquido	richiese di		cc	66,16
II. Esp. 1 gr.	»	»	»	»	66,18
				Media	66,16

Riferendo tali risultati a volumi anzichè a peso abbiamo

$$\text{per } 1 \text{ cc } \frac{AgNO_3}{n/10} = 91,84.$$

Sullo stesso liquido ridotto con alluminio metallico determinammo l'acidità complessiva.

I. Esp. gr. 1 di liquido richiese $\frac{NaOH}{10/n}$ cc 69,79

Ii. Esp. gr. 1 » » » » 69,79

In volume 91,84.

Da queste esperienze preliminari risulta che in ogni 100 gr. di liquido si trova gr. 0,302 di idracidi corrispondenti a gr. 0,4015 per 100 cc. Analiticamente ci è sembrato interessante lo studio di un procedimento semplice che ci permettesse in modo sicuro, dopo la valutazione complessiva degli alogeni attivi, la determinazione distinta del cloro e dell'iodio per accertare i loro rapporti, per sapere quindi in modo sicuro se si tratti di una soluzione di tricloruro di Iodio o di monocloruro o miscele dei due o soluzioni di tricloruro con in parte eccesso di cloro. Naturalmente non era il caso di pensare ai soliti metodi di determinazione dell'iodio associato ai cloruri perchè troppo lunghi, delicati e non sempre sicuri.

Una reazione che ci sembrò sui primi atta alla risoluzione di tale problema fu quella di fare agire nella soluzione acquosa di tricloruro d'iodio l'alluminio metallico in lastra il quale fissando velocemente il cloro libera l'iodio che può essere estratto dal cloroformio e dosato quindi colla soluzione titolata di tiosolfato. Numerose esperienze furono fatte in proposito e con risultati analitici sufficientemente concordi.

La tecnica seguita fu la seguente. In un imbuto a rubinetto munito di tappo a smeriglio venne introdotto un dato peso di soluzione di tricloruro di iodio in esame, quindi dell'alluminio metallico tagliato in piccole lastre e in quantità ponderale circa 5 volte superiore al liquido in esame. Mediante acqua distillata veniva anzi tutto, cioè prima dell'aggiunta dell'alluminio, diluita la soluzione per guisa che il contenuto in tricloruro di iodio non fosse superiore circa al 10 $^0/_0$ e ciò per evitare una reazione troppo viva che dato il forte sviluppo di calore condurrebbe a cause certe di perdita di Iodio. Disposte così le cose si agitava fortemente l'imbuto finchè il liquido soprastante da bruno per la dissoluzione di iodio non si fosse completamente scolorito e l'iodio si fosse separato in parte sul fondo dell'imbuto e

sulle lastre di alluminio. In generale la reazione richiede circa una mezz'ora; a questo punto s'aggiunse cloroformio e si praticò l'estrazione continuando sino ad avere il cloroformio completamente incoloro. Il cloroformio si raccoglie in altro imbuto a rubinetto e si lava con un volume d'acqua circa $^1/_3$ del cloroformio stesso, quindi lasciato cadere in una boccia munita di tappo a smeriglio vi si aggiunge un doppio volume d'acqua e si titola l'iodio mediante soluzione $\frac{n}{10}$ di tiosolfato seguendo la tecnica ordinaria senza aggiungere però al liquido l'ioduro di potassio.

Per 1 cc di soluzione di tricloruro di Iodio si ebbe nella

I. Esp.	gr. 0,2712			
II. Esp.	» 0,2659	media trovata		
III. Esp.	» 0,2514	0,2621	calcolata 0,2868	
IV. Esp.	» 0,2600.			

Tali resultati non furono veramente lusinghieri e potemmo ben presto valutare la causa della loro discordanza dipendente dalla maggiore o minore superficie delle lamine di alluminio adoperato: difatti usando la polvere di alluminio questa prima fase di liberazione dell'iodio è assai veloce, apprezzata solo da un imbrunimento fugace venendo l'iodio ridotto subito ad acido iodidrico.

Utilizzammo invece la facile riduzione dell'alluminio in piccoli pezzi sulle soluzioni di tricloruro di iodio per trasformare, come fu detto, appunto gli alogeni negli idracidi corrispondenti e farne la titolazione sia con la soluzione $\frac{AgNO_3}{n/10}$ che con quella di $\frac{NaOH}{n/10}$. La polvere di alluminio non si presta nella pratica rimanendo aderente alle pareti del recipiente.

La tecnica da seguire in tali condizioni è la seguente: in un palloncino graduato s'introducano gr. 5 d'alluminio in pezzetti della superficie circa di cm^2 0,25 e di cui per esperienza precedente ne fu una volta per sempre determinato il volume, indi s'aggiunge circa cc. 5 di acqua ed in fine 1 cc. della soluzione in esame; lasciando a sè per 12 ore alla temperatura ordinaria, la riduzione è completa e si osserverà il liquido sovrastante completamente scolorito; si porta allora con acqua a volume tenendo conto del volume occupato dalle lastrine di alluminio, come sopra fu detto, e in una parte aliquota si

fa la determinazione complessiva degli alogeni colla soluzione $\frac{n}{10}$ di $AgNO_3$ e in un'altra si determina l'acidità totale.

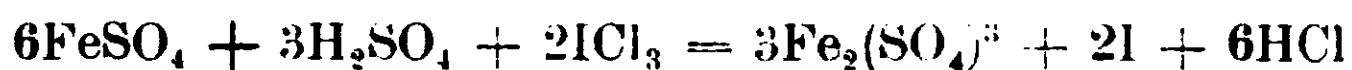
Volendo accelerare la riduzione da completarla in circa $^1/_2$ ora, allora si sovrappone al palloncino graduato una lunga canna di vetro come refrigerante a si scalda il liquido fino a completo scolorimento; si lascia raffreddare, si lava con la spruzzetta la canna refrigerante dall'alto, si porta a volume seguendo le stesse norme e su di esso si fanno le date determinazioni.

Rimaneva insoluta però sempre la questione principale e cioè la determinazione dell'iodio col cloro senza la quale anche la determinazione complessiva degli idracidi sia mediante $AgNO_3$ o NaOH perdeva gran parte del suo valore analitico.

Lo studio di una reazione semplicissima ha permesso di risolvere tale problema analitico.

Quando ad una soluzione di qualsiasi titolo di tricloruro di iodio si fa agire una soluzione di solfato ferroso acido per acido solforico tutto quanto l'iodio si separa come tale, mentre il cloro ossida il solfato ferroso, per cui da tale reazione non solo si può dedurre direttamente il quantitativo di iodio, ma anche quello del cloro quando si determini il titolo della soluzione di solfato ferroso nel cui seno è avvenuta la reazione.

La reazione è espressa dalla seguente equazione

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2ICl_3 = 3Fe_2(SO_4)^3 + 2I + 6HCl$$

L'esperienza ha dimostrato che la concentrazione più opportuna della soluzione di solfato ferroso oscilla tra il 6 ed il 7 $^0/_0$ di solfato ferroso cristallizzato.

La soluzione di solfato ferroso dovrà esser fatta sciogliendo circa gr. 14 di solfato ferroso cristallizzato e puro in 100 cc. di acqua alla soluzione filtrata si aggiungono 100 cc. di H_2SO_4 doppio normale.

Di questa soluzione si determina esattamente il titolo con $KMnO_4$.

Esecuzione del saggio.

in un imbuto a rubinetto a tappo smerigliato si introduce un dato volume di soluzione di tricloruro di iodio in esame quindi vi si fanno cadere esattamente misurati 25 cc. della soluzione titolata di solfato ferroso.

Si agita fortemente e si lascia a sè per 1 ora e $^1/_2$.

Trascorso questo tempo si fa l'estrazione con cloroformio purissimo e ripetendo tale trattamento fino a che il cloroformio non venga incoloro.

Non occorre dire che ogni qualvolta dall'imbuto si estrae con la chiavetta il cloroformio questo deve essere completamente separato.

Il cloroformio si raccoglie in altro imbuto a rubinetto, si lava bene con un po' d'acqua, questa alla sua volta dovrà essere estratta con nuovo cloroformio fino a totale scolorimento di tale solvente. Il cloroformio contenente in soluzione tutto l'iodio s'introduce in una boccia munita di tappo a smeriglio, s'addiziona con egual volume di acqua e vi si determina l'iodio con la soluzione $\frac{Na_2S_2O_3}{n/10}$.

Il liquido acquoso su cui furono fatte le estrazioni con cloroformio costituito dalla soluzione di solfato ferroso acida viene filtrata e su di una parte aliquota se ne determina il titolo con la soluzione $\frac{KMnO_4}{10|n}$ e riportando tutto a volume totale impiegato, tenendo conto dell'aumento di volume prodotto dalla soluzione di tricloruro di iodio esaminata.

Dalla differenza di titolo della soluzione di $FeSO_4$ si calcola il cloro, sapendo che un cc. di soluzione $\frac{10}{n}$ di $KMnO_4$ = grammi 0.00355 di Cl. I risultati, come vedremo dalla parte sperimentale sono esattissimi.

Esperienza	Sostanza presa	Trovato Iodio		Calcolato Iodio		Trovato cloro		Calcolato cloro	
		peso	volume	peso	vol.	peso	vol.	peso	vol.
I	Gr. 1	21,000	28,666	21,01	28,68	17,60	24,03	17.61	24,05
II	» 0,104	20,998	28,663	»	»	17.58	24,02	»	»
III	» 0,0835	21,025	28,700	»	»	17,66	24,02	»	»
	Media	21,005	28,676	21,01	28,68	17.61	24,02	»	»

Queste citre sono in perfetto accordo con quelle ottenute mediante la titolazione complessiva degli alogeni attivi mediante la soluzione $\frac{10}{n}$ di tiosolfato.

Difatti trovandosi in gr. 1 di soluzione di tricloruro di iodio in esame in media gr. 0.21015 di iodio, il numero di cc. di soluzione $\frac{10}{n}$ di $Na_2S_2O_3$ corrispondente ad esso sarà **16.53** ed il numero corrispondente di cc. di soluzione $\frac{10}{n}$ di tiosolfato a gr. 0.1761 (media) di cloro trovato pure in un grammo della stessa soluzione sarà 49.60 complessivamente avremo **16.55** + 49.60 = 66.13 in peso, in volume 90.23.

Nella determinazione diretta gr. 1 della stessa soluzione d'iodio richiesero di soluzione $\frac{10}{n}$ di tiosolfato cm^3 66.16 (media) in peso e per 1 cc. 90,24. Maggiore concordanza non si potrebbe riscontrare.

Nella soluzione esaminata quindi il cloro attivo si trova nei rapporti voluti rispetto all'iodio per formare il tricloruro giacchè 21.005 $^0|_0$ in peso e 28,67 $^0|_0$ in volume richiedono di cloro gr. 17,61 in peso 24.05 in volume, citre concordantissime colle trovate 17.71 e 24.02.

Maggior evidenza é data dal confronto dei loro rapporti.

Calcolato: 1.1924 ; trovato: 1.193.

La quantità di tricloruro di iodio sarà perciò

in peso		in volume	
trovato	calcolato	trovato	calcolato
38.61	38.62	52.72	52.73

Non essendo stato possibile per adesso, data la non indifferente mole sperimentale precisare l'andamento della variazione del rapporto degli alogeni totali rispetto alla proporzionalità dei due composti cloro iodurati eventualmente mescolati, abbiam sostituito tale lacuna con la tavola n. I acclusa in cui si trovano registrati di fronte al rapporto degli alogeni sperimentalmente determinati, le percentuali corrispondenti di due composti alogenati contemporaneamente presenti.

TAVOLA N. I.

Rapporto	ICl %	ICl^3 %	Rapporto	ICl %	ICl^3 %
3,577	100	0	1,964	50	50
3,528	99	1	1,947	49	51
3,461	98	2	1,920	48	52
3,432	97	3	1,903	47	53
3,390	96	4	1,863	46	54
3,330	95	5	1,854	45	55
3,285	94	6	1,845	44	56
3,242	93	7	1,825	43	57
3,216	92	8	1,804	42	58
3,179	91	9	1,788	41	59
3,129	90	10	1,770	40	60
3,087	89	11	1,751	39	61
3,049	88	12	1,736	38	62
3,010	87	13	1,716	37	63
2,972	86	14	1,698	36	64
2,934	85	15	1,684	35	65
2,897	84	16	1,664	34	66
2,861	83	17	1,648	33	67
2,827	82	18	1,631	32	68
2,795	81	19	1,614	31	69
2,766	80	20	1,598	30	70
2,726	79	21	1,582	29	71
2,693	78	22	1,566	28	72
2,660	77	23	1,535	27	73
2,620	76	24	1,525	26	74
2,590	75	25	1,490	25	75
2,566	74	26	1,489	24	76
2,538	73	27	1,485	23	77
2,508	72	28	1,475	22	78
2,496	71	29	1,461	21	79
2,451	70	30	1,450	20	80
2,422	69	31	1,445	19	81
2,395	68	32	1,419	18	82
2,368	67	33	1,399	17	83
2,341	66	34	1,390	16	84
2,315	65	35	1,377	15	85
2,289	64	36	1,366	14	86
2,263	63	37	1,351	13	87
2,238	62	38	1,338	12	88
2,213	61	39	1,325	11	89
2,189	60	40	1,313	10	90
2,162	59	41	1,300	9	91
2,141	58	42	1,287	8	92
2,118	57	43	1,270	7	93
2,095	56	44	1,263	6	94
2,073	55	45	1,250	5	95
2,051	54	46	1,239	4	96
2,019	53	47	1,227	3	97
2,000	52	48	1,217	2	98
1,985	51	49	1,207	1	99
			1,192	0	100

Se praticamente si troverà un rapporto inferiore a quello teorico 1.192 evidentemente si tratterà d'una miscela di tricloruro e cloro che per dati analitici trovati potrà facilmente essere determinata. A completamento delle ricerche fatte in proposito s'unisce la tavola delle corrispondenti concentrazioni °/₀ (tanto in peso che in volume) alla densità delle soluzioni di tricloruro di iodio puro. Vedi tavola n. II.

TAVOLA N. II.

Densità corrispondenti alle concentrazioni in peso e volume di soluzione di tricloruro di iodio.

Densità	In peso %	In volume %
1,010	1,1	1,25
1,015	2,2	2,25
1,021	3,2	3,25
1,030	4,1	4,25
1,037	5,1	5,25
1,045	6,0	6,25
1,050	6,9	7,25
1,060	7,7	8,25
1,070	8,4	9,25
1,085	9,2	10,25
1,090	10,0	11,25
1,095	11,0	12,25
1,100	12,0	13,25
1,115	13,0	14,25
1,120	14,0	15,25
1,125	15,0	16,25
1,135	16,0	17,25
1,140	16,4	18,25
1,145	17,0	19,25
1,150	18,0	20,25
1,155	18,4	21,25
1,160	19,1	22,25
1,170	20,2	23,25
1,175	20,7	24,25
1,180	21,4	25,25
1,195	22,0	26,25
1,200	23,0	27,25
1,205	23,5	28,25
1,210	24,1	29,25
1,220	25,0	30,25
1,225	25,7	31,25
1,230	26,3	32,25
1,235	27,0	33,25
1,245	28,0	34,25
1,250	29,0	35,25
1,260	29,2	36,25
1,265	29,5	37,25
1,270	30,1	38,25
1,275	31,0	39,25
1,285	32,0	40,25
1,290	32,5	41,25
1,300	33,0	42,25
1,305	33,2	43 25
1,310	34,0	44,25
1,315	34,5	45,25
1,322	35,0	46,25
1,330	35,2	47,25
1,340	36,0	48,25
1,345	36,7	49,25
1,350	37,2	50,25
1,35[illegible]	37,7	51,25

Poichè i risultati analitici ottenuti nell'applicazione del metodo suddetto all'esame delle soluzioni acquose di tricloruro sono riuscite interessantissime per la loro esattezza e rapidità di esecuzione abbiamo pensato di servirsene per una più larga e più importante applicazione e cioè per un metodo generale di determinazione dell'iodio in qualunque composto tanto organico che minerale, data la facilita di trasformazione dell'iodio in tricloruro.

Determinazione dell'iodio nei composti inorganici.

Qualunque tipo tanto solubile che no nell'acqua si lascia per azione del cloro trasformare in una soluzione di tricloruro di iodio.

La tecnica è semplicissima: si scioglie una data quantità del composto in esame in poca acqua e su tale soluzione mantenuta fredda con ghiaccio messo esternamente si lascia passare una corrente di cloro fino a che il liquido non sia divenuto giallo paglierino e l'eccesso di cloro nella bevuta sia evidente.

Allora colla spruzzetta si lava la squadra attraverso la quale si faceva passare il cloro, si porta il liquido a volume e su di una parte aliquota si procede alla determinazione dell'iodio con la seguente tecnica.

S'introduce la soluzione da esaminare in un imbuto a rubinetto addizionandovi 25 cc. di soluzione acida per H_2SO_4 di $FeSO_4$ alla concentrazione circa del 7 $^0|_0$ (come sopra è stato detto) si agita ogni tanto e si lascia in riposo per un'ora e mezzo; si osserverà la separazione dell'iodio; quindi si estrae ripetutamente con cloroformio fino che tale solvente non si colori più, riunendolo nella boccia a tappo smerigliato; con piccole aggiunte di cloroformio si continua l'estrazione anche dell'acqua di lavaggio fino a che il cloroformio cessi di colorarsi riunendo nella boccia tutto quanto il liquido cloroformico; a questo s'aggiunge un ugual volume d'acqua e si titola col solito metodo colla soluzione $\frac{10}{n}$ e secondo i casi $\frac{100}{n}$ di tiosolfato. Quando il composto inorganico d'iodio non è solubile in acqua basta farvi passare cloro colle stesse modalità nell'acqua dove trovasi sospeso.

Per i composti ossigenati dell'iodio s'avrà l'avvertenza di aggiungere precedentemente nella preparazione un peso uguale alla

sostanza iodurata in esame di bisolfito sodico, quindi si procede nello stesso modo, sebbene in molti casi come per es. per l'acido iodico e suoi sali solubili si possa effettuare la determinazione dell'iodio mediante l'azione diretta della soluzione acida di solfato ferroso senza passare attraverso al tricloruro di iodio.

PARTE SPERIMENTALE.

1) Grammi 1 di ioduro di potassio purissimo esente di iodati e cloruri fu sciolto in acqua (circa 10 cc.) e fattovi passare cloro nelle condizioni e modalità descritte.

Terminata la reazione il liquido fu portato a 100 cc. e su 10 cc. di tale soluzione fu fatta la determinazione dell'iodio.

Riportati i risultati a 100 parti di sostanza solida esaminata, abbiamo avuto per 3 determinazioni, concordanti fra loro la seguente cifra media

Calcolato I %: 76,5; trovato I %: 76,499.

La determinazione di controllo per pesata, dette gr. 76,69 %, questo errore in più ottenuto col metodo per pesata devesi attribuire a tracce di cloruri contenuti nel ioduro esaminato.

2) Gr. 1 di ioduro di mercurio sospeso in 10 cc. d'acqua fu sottoposto all'azione del cloro. Del liquido, a reazione finita, portato a 100 cc. furono presi 10 cc. e fatta la determinazione

Calcolato I %: 55,94; trovato I %: 55,93.

3, Gr. 1 d iodato potassico furono sciolti in 100 cc. su cc. 10 di tale soluzione fu fatta la determinazione diretta, senza bisogno dell'azione del cloro

Calcolato I %: 59,34; trovato I %: 59,30.

Determinazione dell'iodio nei suoi composti organici.

Tranne pochi casi come l'iodoformio e l'ioduro di etile che lasciano trasformare tutto il iodio in tricloruro di iodio per semplice azione del cloro fatto gorgogliare nell'acqua in cui si trovano sospesi, il composto in linea generale è sottoposto ad uno speciale trattamento che descriveremo.

PARTE SPERIMENTALE.

Su gr. 1 di iodoformio purissimo tenuto sospeso in circa 10 cc. di H_2O fu fatta passare la solita corrente di cloro fino ad ottenere una soluzione completa: portato a volume il liquido su una parte aliquota di essa fu determinato l'iodio col solito metodo.

Calcolato I $^0/_0$: 96,70; trovato I $^0/_0$: 96,69.

L'ioduro di etile esaminato a 0° aveva un peso specifico 1,975 e un p. e. = 72°.

Furono presi gr. 1 e trattati similmente all'iodoformio

Calcolato I $^0/_0$: 81,41; trovato I $^0/_0$: 81,4.

Per tutti gli altri composti organici iodurati che non lascino cedere il iodio per semplice passaggio di corrente di cloro, e che sono la massima parte, si segue questo trattamento: in una storta tubulata la cui allunga nell'estremità viene colla fiamma piegata alquanto per potervi adattare mediante anello di gomma nera resistente un tubo di vetro da formare un angolo retto, s'introduce la sostanza in esame, nell'aggiustare il tubo di vetro all'estremità dell'allunga si faccia in modo che le 2 estremità si tocchino per rendere meno possibile il contatto della gomma col gas che vi deve passare.

Introdotta la sostanza, si aggiunge nella storta 5–10 cc H_2SO_4 concentrato, indi si chiude la tubatura con una squadra di vetro con chiusura a smeriglio e per mezzo di questa squadra si lascia passare una corrente di cloro; il tubo di vetro aggiustato all'estremità dell'allunga pesca in una piccola bevuta contenente circa 10 cc di H_2O tenuta fredda mediante ghiaccio esterno.

Mentre che il gas cloro passa attraverso la storta si principia a scaldare prima moderatamente poi fortemente da fare bollire il liquido interno.

In queste condizioni tutte le sostanze organiche iodurate, almeno quelle finora sperimentate, cedono tutto il loro iodio al cloro che viene come tricloruro d'iodio condensato nella bevuta raffreddata.

Il liquido dalla boccia viene portato a volume e preso di esso una parte aliquota oppure totalmente nel caso di piccole quantità di prodotto e povere di iodio e trattato nel modo tante volte descritto. Il tempo da lasciare il liquido in contatto colla soluzione di solfato ferroso è di 1 ora $^1/_2$.

Relativamente alla quantità di sostanza da prendere, in generale le determinazioni vengono esattissime, quando per ciascuna di esse si consumi circa da 5-10 cc di soluzione $\frac{10}{n}$ di $Na_2S_2O_3$.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — Esp. Determinazione dell'iodio.

Nel Ditimol dijodurato o Aristolo $C_{20}H_{24}O_2I_2$

Sostanza presa gr. 0,1679.

Calcolato: I °[0 45.8; Trovato: I °[0 45.35.

II. - Determinazione dell'iodio nel tetraiodopirrolo o Iodolo C_4I_4NH.

Sostanza presa gr. 0.2436.

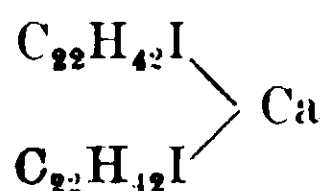
Calcolato: I °[0 88.97; Trovato: I °[0 88.77.

III. — Sull'ossi-iodo-gallato di Bismuto o Airolo $C_6H_6BiIO_6$.

Sostanza presa gr. 0,4874.

Calcolato: I °[0 24.37; trovato I % 24.31.

IV. — Nel Iodo-behenato di Calcio o Saiodina.

$$\begin{matrix} C_{22}H_{42}I \\ C_{22}H_{42}I \end{matrix} > Ca$$

Sostanza presa gr. 0.2199.

Calcolato: I °[0 26.18 %; Trovato: I % 25.91.

V. — Nel Sozoiodolato Potassico $C_6H_2I_2(OH)SO_3K_2 . H_2O$.

Sostanza presa gr. 0.1484.

Calcolato: I °[0 50.80; Trovato I % 50.78.

VI. — Sulla tetraiodo-fluoresceina.

Sostanza presa gr. 0.2658.

Calcolato: I °[0 66.76: Trovato I °[0 66.41.

Nella tintura di Iodio il cui titolo era il 6.12 °[0. In questo caso basta far passare la corrente di cloro direttamente sulla tintura.

Sostanza presa 5 cc.

Trovato: I °[0 6.112.

VII. — Nel di-iodo-idrossipropano $C_3H_5I_2OH$ o Iotione.

Sostanza presa gr. 3 portata a 200 cc. e presi 5 cc.

Calcolato: I °[0 80; Trovato: I °[0 79.92.

Oltre che da questi composti chimicamente definiti abbiamo sperimentato anche alcune specialità iodurate il cui titolo in iodio veniva

precedentemente controllato per essere sicuri che anche la presenza di sostanze le più svariate che s'aggiungono come correttivi non influiscono per nulla e non ostacolano l'applicazione del nostro metodo.

VIII. — Tiroiodina B W slo.

Sostanza presa N. 10 tavolette.

Iodio trovato: gr. 0.000762.

IX. — Iodoarsolo.

Sostanza presa 1 cc. in 18 cc. Iodo trovato 0.0303.

Determinato col metodo ponderale 0.0312.

X. — Iodipina (conbinazione di iodo con olio di sesamo).

Sostanza presa gr. 0.0197.

Calcolato: I % 10; Trovato: I % 10.03.

XI. — Iodogelatina sostanza presa cc. 10. Iodo % trovato 1.5. Trattamento ponderale 1,7 %.

Poichè con tale procedimento si riesce a determinare benissimo l'iodo combinato dai grassi come ci ha dato l'esempio la Saiodina e la Iodipina, la sua applicazione anche alla determinazione d'iodio nell'olio di fegato può riuscire interessante quando si voglia accertare l'influenza dell'origine e del vario grado di rettificazione di un olio di fegato nel contenuto in Iodio.

Determinazione d'iodio nell'orina.

Abbiamo voluto ancora verificare se tale procedimento si prestava bene nella determinazione di iodio contenuto nell'orina.

Come materiale sperimentale ci servimmo.

I° — Di soluzione di ioduro di potassio sciolto in orina e in tutti i casi l'iodio trovato concordava esattamente colla quantità introdotta provando così che i materiali contenuti nell'orina non ostacolano tale procedimento.

II° — Fu determinato l'iodio in orine provenienti da individui facenti la cura iodica e anche in questo caso la quantità di iodio trovata in via ponderale coi soliti metodi concordava con quelli ricavati col nostro procedimento.

Colgo l'occasione per ringraziare vivamente il Dottor Ihon Keen per il valido aiuto recatomi nella esecuzione della parte sperimentale di questo lavoro.

Pisa. — Istituto Chimico farmaceutico. 14 Settembre 1917.

Sullo stato delle sostanze in soluzione in acido solforico assoluto.

Nota VIII. - Risposta di G. ODDO ad A. HANTZSCH.

(Con la collaborazione di A. Casalino nella parte sperimentale).

Le ragioni esposte nella memoria VII, nota I, mi hanno fatto rimandare finora di rispondere all'ultima replica di Hantzsch, di circa sei anni addietro ([1]).

Passerò anche questa volta in rapida rassegna quanto di essenziale egli ha ancora creduto di poter sostenere nel campo dei dati sperimentali e delle deduzioni, indotto dall'importanza eccezionale dell'argomento che trattiamo, per il quale sarebbe oltremodo dannoso se dovessero rimanere dei dubbi. Della correttezza della forma che egli ha continuato ad usare, malgrado gli avvertimenti avuti, non mi occuperò più. « Lo stile è l'uomo » dice un vecchio motto. Tutto quanto verrò esponendo mostrerà pure che lo stile è lo specchio della virtù o della miseria dei fatti.

1. *Crioscopo.* - Nella risposta precedente feci osservare come Hantzsch intorno al crioscopo da noi allora usato aveva presentato ai lettori le cose in modo diverso di come noi le abbiamo eseguite e chiaramente pubblicate. Costretto a ritirare quelle osservazioni, nell'ultima replica ci accusa d'aver noi impiegato circa gr. 30 di soluzione, e lui 90, per cui i nostri errori risulterebbero triplicati rispetto ai suoi.

Tale osservazione è vecchia quanto la crioscopia. Mostrai difatti nella Nota VI che Raoult e Paternò e Nasini dal 1880 al 1886 impiegarono circa cc. 120 di solvente; e che si deve proprio ad un tedesco, al chimico E. Beckmann, l'averne voluto ridurre nel 1888 la quantità a circa gr. 30, che è stata adottata da tutti, assieme al di lui noto crioscopo.

A parte il molto maggior consumo di materiale, l'uso di una quantità di soluzione tripla o quadrupla di quest'ultima coi solventi che

([1]) Gazz. chim. ital. *41*. I, 645 (1911).

non esercitano azione chimica sulle sostanze disciolte arreca solo piccolo vantaggio nell'esattezza dei risultati; ma esso è così trascurabile, che tutti vi hanno rinunziato da più anni. Con l'ac. solforico invece senza dubbio conduce ad errore per la durata maggiore dell'esperienza. Con esso difatti è buona regola eseguire le determinazioni nel più breve tempo possibile, perchè presto o tardi altera buona parte delle sostanze che contiene disciolte, salvo eccezioni.

Perciò anche ora, pur prestandosi il nuovo crioscopo da me descritto nella nota precedente, che fa raggiungere dopo 40 anni la perfezione alla crioscopia, ad assumere qualunque volume, senza alcun danno dell'agitazione, ho voluto continuare ad impiegare nelle memorie VI e VII sempre circa gr. 30 di solvente, che, come abbiamo visto, mi hanno permesso d'eseguire le serie complete in circa 30', compresa la preparazione del solvente, coi risultati interessanti ivi esposti.

Aspetterò che Hantzsch o qualcuno dei suoi consiglieri trovino alcun che da obiettare contro tale crioscopo.

— Intorno al crioscopo immaginato ed usato da Hantzsch per eseguire queste ricerche con l'ac. solforico, a troncare ogni ulteriore discussione ho voluto farmene costruire uno del tutto uguale, come aveva promesso nella Nota V, 27. Vi riuscii per mezzo di un abile operaio di cui disponeva la casa Erba di Milano, che seppe riprodurre esattamente le forme e le dimensioni indicate dall'autore [1]. Ne fa fede la fotografia che qui riporto.

L'apparecchio, come si vede, resta chiuso per mezzo delle due valvole a mercurio, che permettono la rotazione dell'anello d'ebanite che porta l'agitatore.

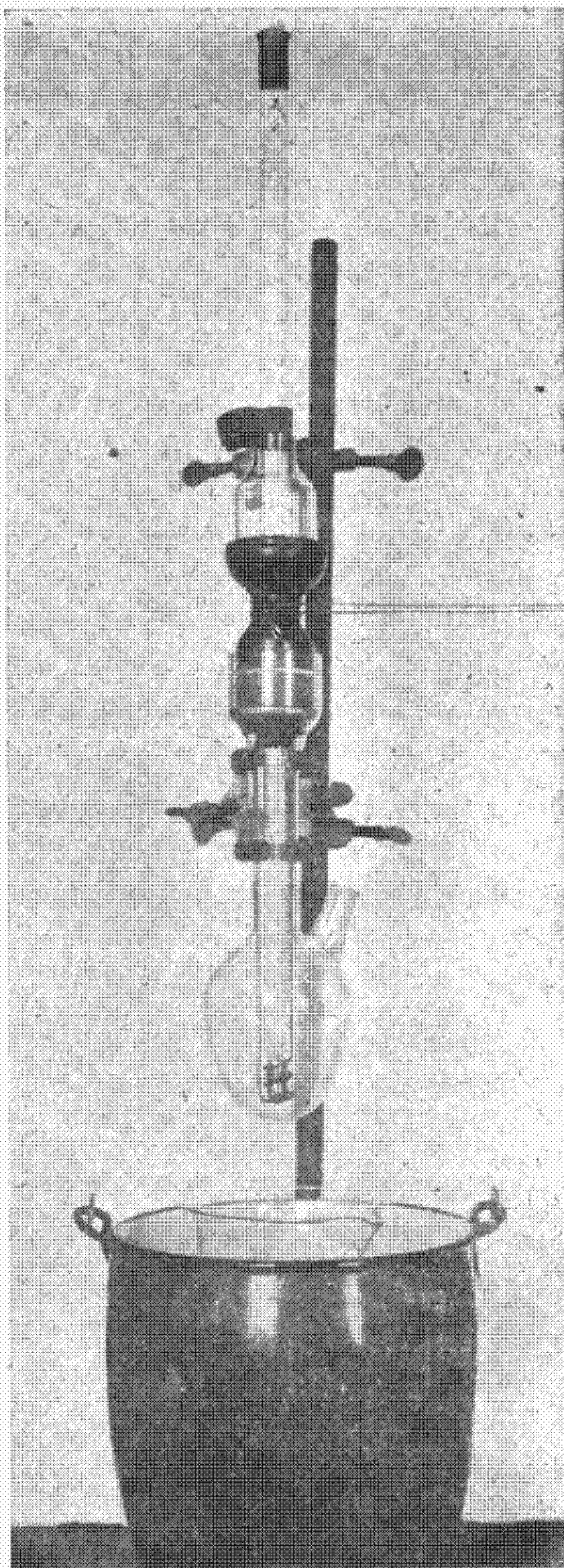
Messo in funzione, presenta subito i suoi inconvenienti, tra i quali gravissimo un'assoluta deficienza d'agitazione. Per un pallone del diametro di cm. 7,5, l'agitatore risulta costituito solo da una spirale di filo di platino, che circonda il termometro, di diametro minore di cm. 2,6 per potere fuoruscire per il collo del pallone.

Agita, come si è detto, per movimento rotatorio; ma con esso ruotano, nell'ampio spazio che sta intorno, solo gli strati di liquido vicino, e restano quasi immoti quelli della periferia. L'agita-

[1] Zeits. phys. Ch. 61, 265 (1908).

zione è così difettosa che, per esempio, nel preparare il solvente secondo la pratica indicata avanti di versare prima nel pallone l'ac. solforico leggermente fumante ed aggiungore poi a poco a poco quello leggermente idrato, si formano due strati, che si continuano ad osservare anche dopo l'agitazione di uno o più minuti primi; e così con qualunque altro liquido.

Una sostanza solida fatta cadere sul solvente ruota con esso, e di solito una parte viene spinta verso la periferia, che, come abbiamo detto, rimane quasi immota, rendendo lenta e difficile la soluzione e la diffusione uniforme.

Fatto analogo si constata durante il congelamento: i cristallini di solvente, cosi centrifugati, si portano alla periferia e quì arriva a depositarsene uno strato spesso un centimetro e più. Pertanto i risultati possono variare con la velocità con cui si muove l'agitatore, velocità che non può essere mai molta, perchè il mercurio fuoriuscirebbe delle due chiudende.

Altri inconvenienti minori che presenta sono, oltre la grande capacità, di cui si è tenuto conto, che lo rende tra le altre cose ingombrante e poco manegevole, l'essere alquanto rigido, di difficile costrazione, il pericolo che durante l'agitazione il mercurio delle chiudende cada dentro il crioscopo etc....

Ma più di quanto ho detto parlano contro tale apparecchio le seguenti esperienze, che con esso abbiamo eseguito. Ripetemmo le prime più volte, perchè non credavamo quasi a noi stessi nel ricavare risultati così discordanti.

Vi studiammo le sostanze usate da Hantzsch per determinare la costante crioscopia, come quelle che dovevano presentare maggiore garanzia nel comportamento, operando sempre in apparecchio accuratamente asciutto e chiuso, il cui bagno esterno si mantenne 2-3° sotto il punto di congelamento del solvente. I prodotti furono resi del tutto puri ed anidri coi metodi che riferiremo appresso esponendo i risultati ottenuti col crioscopo Oddo. Usammo sempre, come Hantzsch, solvente all'apice, preparato sull'istante.

1. — *Acido picrico:* M = 229.

La soluzione si compie difficilmente in molti minuti.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
88,6	0,0500	0.0564	0.026	105,6
—	0.4982	0.5623	0,166	67.6
—	0,8652	0.9766	0,268	62,8
86.620	0,3176	0,3666	0.121	75,6
—	0,7684	0.8871	0.275	71,0
90.123	0.4929	0,5469	0.140	58,6
—	0.8068	0,8952	0,252	64.5
—	1,4973	1.6615	0,465	64.1
—	1,6832	1.8677	0,533	65,3
81,04	0,1754	0,2164	0.079	83,6
—	0,4125	0.5090	0.203	91,3
—	0,7112	0,8776	0.330	86,1
—	1,0634	1,3122	0.469	81,8
83.195	0.2639	0,3172	0,114	82,3
—	0.8390	1.0085	0.327	74,2
—	1,1626	1,3974	0.458	75.1

Calcolando le determinazioni per differenza sparisce la regolarità dei risultati in serie anche dove pare che sussista. Nella serie 2ª p. es. diventa K = 75,6 e 67,8; nella 3ª K = 58,6; 73,6; 63,7; 75,5; nella 5ª K = 82,3; 70,5; 77,1.

2. — *Anidride ftalica:* M = 148.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
99,04	0,5008	0,5056	0.192	56,3
—	0,7985	0,8061	0,346	63,5
—	1,0551	1,0653	0,471	65,4
78,81	0,1379	0,1749	0,047	39,7
—	0,5553	0,7046	0,029	62,8
—	0,7884	1,0003	0,462	68,3

Per differenza diventa nella 1ª serie K = 56,2; 75,8; 71,4: e nella 2ª serie K = 39,7; 70,5: 81,5.

3. — *Solfato dimetilico:* M = 126,1

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
83,76	0,5905	0,7050	0,408	73,0
—	0,7881	0,9409	0,555	74,4
—	1,3309	1,5889	0.947	75,1
92,62	0,2494	0,2693	0.148	69,3
—	0,6457	0,6971	0,378	68,4
84,14	0,2762	0,3283	0.173	66.4
—	0,4297	0,5107	0,280	69.1
—	0,7446	0,8849	0,493	70,2

Per differenza nella 1ª serie: K = 73,0; 78,9; 76,3: nella 2ª serie: K = 69,3; 67,8; e nella 3ª serie: K = 66,4; 74,0; 71,8.

4. — *Trinitrobenzolo:* M = 213.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
83.315	0,1715	0,2060	0.061	63.1
—	0,4348	0,5219	0,164	66,9
—	0,7330	0,8798	0,280	67,7

Per differenza diventa K = 63,1; 69,4; 69,0.

Come si vede, da risultati cosi fatti nessuna conclusione si può ricavare; l'incostanza supera ogni previsione sia tra le serie diverse che tra le determinazioni di una medesima sostanza.

Con un tale apparecchio non è più da meravigliarsi ch'egli abbia potuto commettere degli errori sperimentali della portata perfino di quelli degli alcooli metilico ed etilico in cui, com'è noto, ottenne due terzi invece di un terzo di M; resta invece a sapere per quale virtù non comune abbia potuto conseguire parecchi risultati esatti.

Metto il mio modello del crioscopo di Hantzsch a disposizione di chiunque ne volesse ripetere il controllo.

3. *Solvente.* – È la questione più interessante perciò va trattata per esteso Hantzsch a p. 654 scrive che io pongo in dubbio che il *suo* acido col massimo punto di congelamento sia stechiometricamente assoluto. Anzitutto chiama *suo* un fatto che appartiene a tutti e due, perchè nello stesso tempo ed indipendentemente da lui lo preparai pure io con Scandola (I, 605). Non risulta poi ancora da nessuna delle mie memorie quanto mi fa dire; ne darò invece la dimostrazione poco appresso, ma nella dovuta misura.

Egli passa a combattere di nuovo con molto accanimento ed asprezza la mia scoperta che l'acido col massimo di congelamento è in piccola parte dissociato in SO_3 e H_2O; ma con quanto successo lo vedremo presto anche ora.

Rammenterò che io fui indotto la prima volta ad ammettere tale dissociazione dal fatto che le prime determinazioni crioscopiche in quell'acido risultano irregolarmente elevate rispetto alle successive; e dimostrai (II, 583), che non tenendone conto, il resto dei valori da lui ottenuti, che ne aveva fatto uso, coincidono abbastanza con i nostri, che avevamo impiegato invece acido preparato a circa 0,°2 al di sotto dell'apice in discesa acquosa.

Hantzsch non ha potuto mai confutare o diversamente interpretare un patto cosi preciso.

Una seconda dimostrazione ne ricavai nell'ultima memoria pubblicata con Scandola interpretando l'esperienza descritta nella sua I memoria, p. 261, che facendo passare una corrente di aria secca nell'acido al massimo viene trascinata SO_3 e nello stesso tempo si abbassa il suo punto di congelamento. Se l'acido è stechiometricamente assoluto, questa SO_3, io dissi, non può provenire che dalla sua dis-

sociazione; ed il punto di congelamento si ebbassa per l'acqua di dissociazione rimasta, che agisce come sostanza disciolta; inoltre siccome essa crioscopicamente dà parti 1,7 rispetto alla SO_3 che ne mostra circa 1, basta eliminare poca SO_3 per ottenere un sensibile abbassamento. È poi chiaro che se la SO_3 nell'ac. al massimo è in grado di farsi trascinare dalla corrente d'aria, a più ragione deve poter reagire con le sostanze che si trovano assieme disciolte e vi hanno affinità.

Di un ragionamanto così semplice e decisivo Hantzsch ha pensato di liberarsi tentando di far credere, con voce grossa, ai lettori, che io confonda addizione con moltiplicazione; come se sia necessario addizionare o moltiplicare per ricavare ed esporre quanto ho detto.

Ad avvalorare questa accusa mi attribuisce la dimostrazione, con calcoli sbagliati, che l'acido corretto con acqua a 0°,2 al di sotto dell'apice sia privo di SO_3 proveniente dalla dissociazione. Tali calcoli io non li aveva mai fatti finora; li darò poco più avanti per la prima volta e, come vedremo, per dimostrare perfettamente il contrario.

Ma non è tutto. Dimostrata la sudetta dissociazione spontanea, pensai d'attribuire (V, 191) ai due acidi $H_2S_2O_7$ e H_4SO_5 che vengono a trovarsi in soluzione ed allo stato ionizzato — senza definirne la natura — la non piccola conducibilità elettrica specifica X = 0,0100 che presenta l'ac. solforico al massimo di congelamento, e la ripartii in ragione della conducibilità molecolare di ciascuno di essi. E poichè ai valori 0,0044 e 0,0056, che ne risultano, corrispondono le concentrazioni pure sperimentalmente note 0,3470 e 0,0780 °/₀₀ da queste due quantità ricavai quelle di SO_3 e H_2O formatisi nella dissociazione; e con la loro somma 0,4250 la percentuale di acido che spontaneamente si dissocia. Siccome, inoltre, tali quantità di SO_3 e H_2O, isolatamente studiate, danno rispettivamente in ac. solforico al massimo gli abbassamenti termici 0°,322 e 0,544, bastò aggiungere questi due numeri al p. f. 10°,43 che questo acido presenta per ottenere quello di un acido che non fosse per nulla dissociato; e risultò 11°,37.

Per Hantzsch anche tutto questo ragionamento è sbagliato (p. 653 e 664) e « ce lo mostra — egli dice testualmente a p. 655 — addirittura assurdo il seguente esempio: anche l'acqua assolutamente pura, com'è noto, non è costituita di sole molecole H_2O, ma al contrario è molto fortemente associata ed inoltre è molto debolmente dissociata: nondimeno quest'acqua viene indicata come chimicamente pura, viene

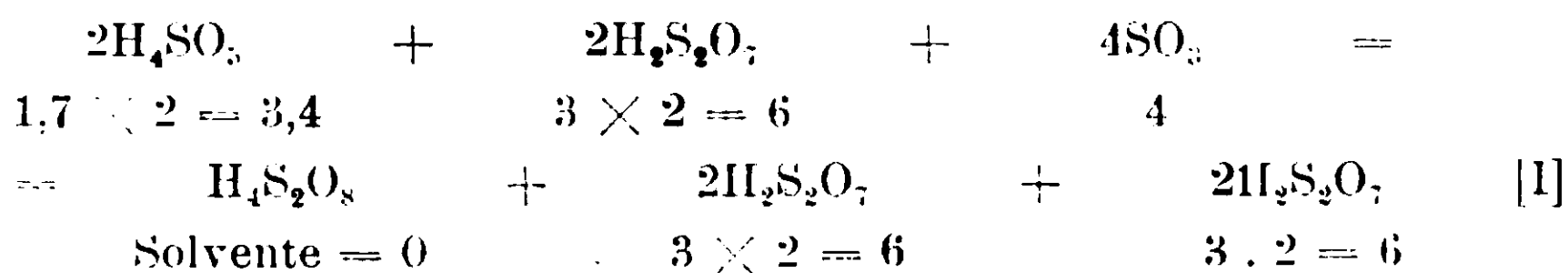
rappresentata dalla formola H_2O, è caratterizzata da un massimo del punto di fusione e da un minimo di conduttività, e inoltre non è possibile calcolare il punto di fusione dell'acqua chimicamente omogenea: come per l'acqua tutto ciò vale anche per l'acido solforico chimicamente puro, con la sola differenza che quest'ultimo è ancora più fortemente pseudo-omogeneo che la prima. »

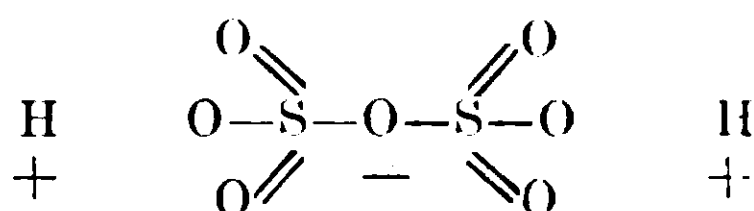
Per Hantzsch quindi sono problemi della medesima natura ed ugualmente insolubili quello dell'acqua da una parte, che si dissocia negl' ipotetici ioni H e OH, da nessuno mai visti e tanto meno presi con le mani o con le pinze per studiarli isolatamente; e quello dell'acido solforico dall'altra, che si dissocia nei due vecchi prodotti ben cristallizabili, di uso comune H_4SO_5 e $H_2S_2O_7$, di ciascuno dei quali si son potuti conoscere perciò direttamente le curve di conducibilità e di crioscopia, che, come abbiamo visto, sono appunto quelle che mi hanno permesso di raggiungere quegl' interessanti scopi propostimi. Risum teneatis!

Di tutto questo suo accanimento inconsiderato e senza scrupoli contro fatti altrettanto evidenti e semplici quanto di notevole importanza si ha forse la ragione in ciò segue. Egli, continuando sempre contro tale mia ipotesi sulla conducibilità dell'ac. solforico, scrive ancora (p. 653) testualmente « Questa conclusione è affatto arbitraria; poichè tra stato molecolare, rispettivamente dissociazione, e conduttività in ac. solforico concentrato non corre alcuna relazione diretta, come mostra il comportamento di SO_3 in SO_4H_2; infatti SO_3 dà peso molecolare normale e tuttavia conduce molto fortemente, quindi è molto fortemente dissociato nel composto con SO_4H_2 (come $S_2O_7H_2$) ».

Negare la relazione tra dissociazione e conduttività significa distruggere le basi della bella teoria di Arrhenius sulla dissociazione ionica. Evidentemente con queste sue ricerche di conducibilità e di crioscopia sull'ac. solforico egli crede d'aver raggiunto una grande scoperta, della quale è geloso. È caduto invece in un altro grossolano errore di apprezzamento, dovuto al fatto che non ha saputo capire quanto avviene nel disciogliere anidride solforica in ac. solforico al massimo, appunto per la presenza di quei due acidi provenienti dalla dissociazione. Sarà facile dimostrarlo con la seguente equazione, nella quale segno pure il mutamento di particelle crioscopicamente attive che avviene nel passaggio dal 1° al 2° membro di essa:

$2H_4SO_5$	+	$2H_2S_2O_7$	+	$4SO_3$	=
$1,7 \times 2 = 3,4$		$3 \times 2 = 6$		4	

=	$H_4S_2O_8$	+	$2H_2S_2O_7$	+	$2H_2S_2O_7$	[I]
	Solvente = 0		$3 \times 2 = 6$		$3 . 2 = 6$	

Nel disciogliere quindi SO_3 in ac. solforico al massimo sparisce dell' H_4SO_5, perchè sommandosi con SO_3 dà $H_4S_2O_8$, che è il solvente (di peso molecolare doppio, come io dimostrai assieme con Anelli l. c.) e si forma un numero di molecole di ac. pirosolforico eguale a quello di H_4SO_5 sparite, più fortemente ionizzate, donde la grande conducibilità di quella soluzione. E nei riguardi della grandezza molecolare poichè H_4SO_5in soluzione solforica dà parti 1,7 ed $H_2S_2O_7$ ne dà 3, perchè dissociato nei tre ioni:

$$\overset{+}{H} \quad O-\overset{O\searrow\!\!\searrow}{\underset{O\nearrow\!\!\nearrow}{S}}-\underset{-}{O}-\overset{\nearrow\!\!\nearrow O}{\underset{\searrow\!\!\searrow O}{S}}-O \quad \overset{+}{H}$$

la variazione di numero di particelle crioscopicamente attive tra 1° e 2° membro dell'equazione (I) risulta di $3,4 + 6 + 4 = 13,4$ del primo membro, cha danno $6 + 6$ nel secondo; per cui l'anidride solforica deve presentare il peso molecolare $M = \frac{12}{13,4} 80 = 71$. Lo stesso Hantzsch trovò infatti $M = 72$ (I, 272).

Cade così miseramente la scoperta importante che Hantzsch credeva d'aver tatto; la teoria di Arrhenius della relazione tra dissociazione e conducibilità trova piena conferma anche per l'ac. solforico; e sulle basi di essa l'accordo tra le deduzioni a cui si arriva con le mie due tesi della dissociazione molecolare dell'ac. solforico e di quella ionica dei due acidi H_4SO_5 e $H_2S_2O_7$ così formatisi, ed il risultato delle esperienze di conducibilità di SO_3 in soluzione solforica non può desiderarsi maggiore [1].

[1] Nella sua prima memoria, l. c. 296, altra eccezione alla legge di Arrhenius Hantzsch credette aver trovato nel comportamento delle soluzioni di tellurio in ac. solforico. Ho mostrato invece che questo metalloide si scioglie soltanto a caldo in ac. solforico, riducendolo. e ne darò più avanti la conferma.

Esaurite così tutte le osservazioni fatte da Hantzsch alle mie ricerche ed ipotesi sul solvente, dirò che una nuova conferma sperimentale facilmente controllabile della sua dissociazione molecolare sudetta ho ricavato nel preparare l'ac. solforico al massimo.

Contando il numero delle gocce di ac. solforico leggermente idrato che si aggiungono all'ac. solforico leggermente carico di anidride solforica sino ad ottenere il massimo di congelamento si osserva che mentre ad una certa distanza dall'apice il numero delle gocce aggiunte è circa proporzionale agli innalzamenti di temperatura che si ottengono, in vicinanza dell'apice questa proporzionalità sparisce; e per un certo tratto, aggiungendo poche gocce per volta, si ha sempre sensibilmente il medesimo punto di congelamento o quasi quando si è al massimo o molto vicino. Ciò risulta evidente dalle seguenti due curve che abbiamo ottenuto operando con circa gr. 80 di solvente, per rendere il fenomeno più sensibile.

Esperienza I. — Il solvente leggermente fumante con l'aggiunta di un numero noto di gocce proporzionale al peso (108) era stato portato in vicinanza all'apice, e nel termometro differenziale segnava il p. c. 4,658. Continuando poi le aggiunte si ebbero le seguenti temperature relative di congelamento:

Gocce	aggiunte	Punto di congelamento
+	3	4,661
»	3	4,662
»	5	4,662
»	5	4,648

Cioè l'aggiunta di 11 gocce non portò sensibile differenza nel punto di congelamento. Superato però quel tratto, con altre cinque gocce si ebbe un abbassamento notevole.

Esperienza II. — Si operò come nella I esperienza col seguente risultato:

Gocce	aggiunte	Punto di congelamento
—	—	4,652
+	11	4,660
»	5	4,662
»	5	4,662
»	5	4,631

Si è ripetuto quindi esattamente quanto sopra.

Il medesimo fatto si può constatare operando anche con gr. 30 di solvente col crioscopo Oddo, facendo in vicinanza dell'apice le aggiunte a goccia a goccia.

L'apice quindi, invece della convergenza angolare di due rette, è dato da una curva, quale appunto l'esige l'equilibrio tra l'acido ed i suoi prodotti di dissociazione, rappresentato dalla formola:

$$\frac{[H_2O]\ [SO_3]}{[H_2SO_4]} = K \qquad (I)$$

nella quale siamo in grado di calcolare K, avendo io trovato, nel modo riferito sopra (V, 191), che alle concentrazioni c_1 c_1, C di H_2O, SO_3 e H_2SO_4 corrispondono rispettivamente i valori 0,078; 0,347; e 100 — (0,078 + 0,347) = 99,575. Si ha quindi:

$$K = \frac{0{,}078 \text{ e } 0{,}347}{99{,}575} = 0{,}00027 \qquad (II)$$

Portando, con aggiunte arbitrarie, le quantità di H_2O ai valori di c risulterà:

$$SO_3 = \frac{99{,}575 + 0{,}00027}{c} = c_1$$

e sarà sempre $c_1 > r$, dato dalla quantità iniziale di $SO_3 = 0{,}347$ contenuta nell'acido al massimo diminuita di quella a_1 corrispondente molecola a molecola alla nuova quantità a di acqua aggiunta. La differenza $d = c. - r$ indicherà la quantità di SO_3 formatisi per nuova dissociazione in seguito a tale aggiunta, come si rileva dalla seguente tabella:

Numero d'ordine	a	a_1	c	c_1	r	d
—	—	—	0,078	0,347	—	—
1	0,025	0,111	0,103	0,261	0,236	0,025
2	0,050	0,222	0,128	0,210	0,125	0,085
3	0,075	0,333	0,153	0,176	0,014	0,162

Dalla linea 3 si ricava subito che quando l'acqua aggiunta è quasi uguale a quella fornita inizialmente dalla dissociazione dell'acido al massimo, la quantità di SO_3 che si trova in soluzione si è ridotta di solo quasi la metà.

Analogamente se all'acido al massimo di congelamento si aggiunge SO_3, la (II), risoluta per H_2O, dà:

$$H_2O = \frac{99,575 \ . \ 0,00027}{c_1} = c$$

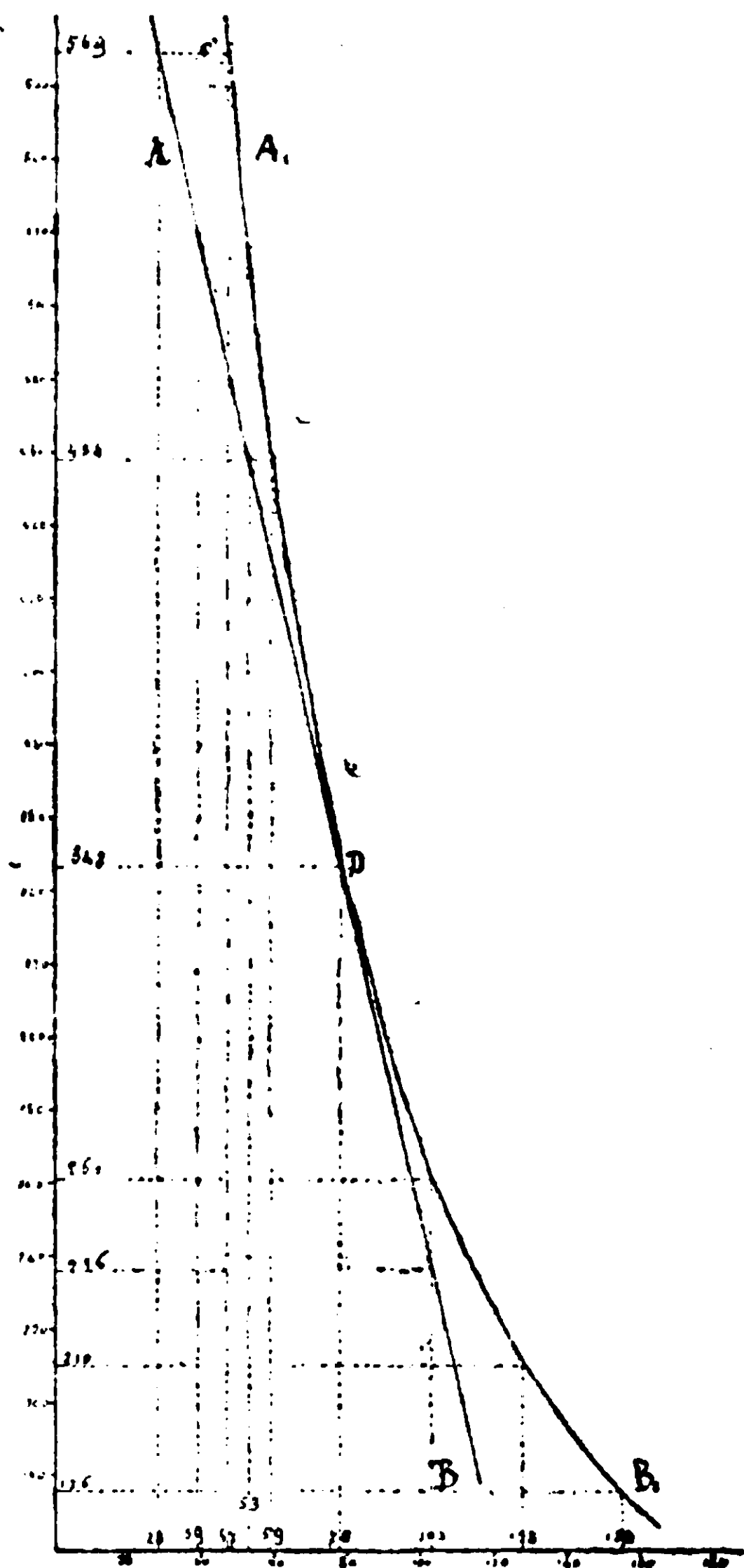
e risulterà la seguente tavola, in cui per semplicità di calcolo per a e a_1 ho preso i valori di prima, $r = 0,078 - a$; e $d_1 = c - r_1$

Numero d'ordine	a_1	a	c_1	c	r_1	d_1
—	—	—	0,347	0,078	—	—
1_1	0,111	0,025	0,458	0,059	0,053	0,006
2_1	0.222	0,050	0,569	0,047	0,028	0,019
3_1	0,333	0,075	0,680	0,039	0,003	0.036

Nel diagramma qui accanto riunisco i risultati delle due tavole, riportando nelle ascisse le concentrazioni dell'acqua e nelle ordinate quelle della SO_3: in D abbiamo il grado di dissociazione che presenta l'acido solforico al massimo di congelamento; la retta A D B indica i valori che si avrebbero se nelle aggiunte di H_2O o di SO_3 le diminuzioni dell'altro prodotto avvenissero mol. a mol.; ed invece la curva A_1 D B_1 le quantità dei due prodotti che si trovano sempre realmente in presenza in funzione della legge d'equilibrio.

Risulta così evidente la dimostrazione del fatto constatato che in vicinanza dell'apice di congelamento le piccole aggiunte di acqua non vengono sensibilmente percepite dai nostri termometri, ed inoltre che per la medesima ragione l'acido all'apice solo per caso si può ottenere del tutto stechiometricamente assoluto, come crede d'usarlo Hantzsch; di solito esso invece viene a contenere un piccolo eccesso di uno o dell'altro dei due componenti, d'onde l'inevitabile differenza

di comportamento che talvolta si osserva in due serie successive, pure studiandovi in soluzione la medesima sostanza, ma con acido al massimo preparato in due tempi diversi. Per la regolarita dei ri-

sultati quindi nel preparare il solvente al massimo non basta aspettare che tra una piccola aggiunta e l'altra di acqua si abbia uguaglianza di punto di congelamento, occorre ottenere una piccola discesa dopo raggiunto l'apice.

Per le medesime ragioni non si può raccomandare il metodo usato da I. Poma per studiare lo stato delle sostanze disciolte in acido solforico assoluto [1].

Malgrado però questo comportamento della dissociazione ho mostrato oramai estesamente nelle mie numerose ricerche che di solito basta correggere l'acido al massimo di congelamento sino a portarlo a 0°,2 al di sotto dell'apice in discesa acquosa perchè praticamente le anomalie dei risultati delle prime concentrazioni vengano a sparire.

Terminerò questo capitolo rammentando brevemente che le nuove ricerche da me pubblicate ci hanno dato oramai conoscenza completa sulla costituzione e su tutto il comportamento crioscopico dell'acido solforico assoluto, e rispondono esaurientemente a tutte le querimonie di Hantzsch intorno alle grandezze molecolari che vengono ottenute con le varie classi di corpi.

Dimostrai difatti assieme col Dott. Anelli [2] che l'ac. solforico presenta molecola doppia, cioè $H_4S_2O_8$; e nel lavoro VII ora pubblicato assieme col Dott. Casalino, mostrai come perciò possano formarsi in soluzione solforica i due sali acidi:

$$S_2O_4 \begin{cases} OM \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases} \quad e \quad S_2O_4 \begin{cases} OM \\ OM \\ OH \\ OH \end{cases}$$

di cui il primo per ionizzazione completa darebbe il 50 % ed il secondo il 66,6 % di molecole; e come a questo fatto si deve se tutte le sostanze capaci di dar sali in soluzione solforica, che non subiscano influenze secondarie o di radicali sostituenti, danno percentuali di molecole che variano tra questi due valori. Si deve pure alla formazione di questi due sali acidi l'altro fatto notevole presentato dall'acido solforico come solvente che in moltissime sostanze tali percentuali diminuiscono nelle determinazioni in serie col crescere delle concentrazioni. Ciò avviene perchè quei due sali acidi doppi sono instabili e tendono a trasformarsi in soluzione nel sale acido a molecola semplice $SO_2 \begin{cases} OM \\ OH \end{cases}$, a cui corrisponde per ionizzazione completa il 50 % di M.

(1) Iourn. de Chim. Phys. *10*, II. 177 (1913).
(2) Gazz. ch. ital. XLI. 1, 552.

4. *Costante.* — Quanto ho scritto nella mia Nota V, 195 su questo argomento sarebbe stato sufficiente per qualunque chimico a troncare questa parte della questione; ma non per Hantzsch che è ritornato a difendere le determinazioni fatte col tellurio, del quale ho dimostrato che a freddo non si scioglie ed a caldo riduce; quelle con acido ossalico che l'acido solforico scompone, ecc. [1].

E però ad evitare anche in questo caso ogni ulteriore discussione volli eseguire numerose esperienze assieme col Dott. Casalino per ritornare a determinare la costante, impiegando acido solforico preparato subito prima, di solito a $0^0,1$ al di sotto dell'apice, e raramente a $0^0,2$; e come sostanze disciolte quelle usate da Hantzsch e da me e Scandola, e facendo uso del mio nuovo crioscopo.

Com'è noto, le sostanze usate da Hantzsch sono trinitrobenzolo, trinitrotoluolo, dinitromesitilene, trinitrofenolo, acido tricloroacetico, anidride ftalica, acido ossalico anidro, solfato dimetilico e tellurio. Ritornammo a studiarle tutte, eccettuato il dinitromesitilene che non ci potemmo procurare. Riporterò assieme ai risultati nostri quelli di Hantzsch. Dei due prodotti di cui io e Scandola facemmo uso $POCl_3$ e SO_2Cl_2 ci limitammo ora solo al primo.

1. *Trinitrobenzolo:* $C_6H_3(NO_2)_3 = 213$.

Il prodotto puro del commercio venne purificato ulteriormente per ripetute cristallizzazioni dall'etere e poi conservato a lungo nel vuoto su paraffina e P_2O_5. Si scioglie in H_2SO_4 abbastanza facilmente, colorando la soluzione leggermente in giallo.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
27,913	0,2124	0.7609	0,252	70.5
27,939	0,1082	0,3872	0,124	68,2
—	0,5909	2,1150	0,678	68,3

[1] Dirò anch'io incidentalmente come lui, che Hantzsch, in mancanza di migliori argomenti, ha creduto trovare un appoggio contro la mia costante citando la revisione che dopo molti anni, e proprio in quel tempo, il chimico tedesco Walden intraprese delle mie ricerche crioscopiche sull'ossicloruro di fosforo. (Zeits. phys. Ch. *72*, 338). La risposta che io diedi a Walden (Gazz. chim. ital., XLI, II, 212 (1910) e XLII, II, 194 e Zeits. anorg. Ch. *73*, 259) forse lo avrà convinto che ebbe troppo fretta nell'avvalersi di tale appoggio.

Hantzsch per le conc. 0,3888 ; 0,8019 e 0,2286 ottenne K = 69,04 ; 69,25 e 68,91.

2. *Trinitrotoluolo :* $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ = 227.

Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato dall'alcool e tenuto più giorni in essiccatore a vuoto su P_2O_5 e paraffina. L'acido solforico lo scioglie un po' lentamente. La soluzione è colorata alquanto in giallo, leggermente azzurrognolo per fluorescenza.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
30,338	0,0423	0,1394	0,056	91,2
—	0,1065	0,3510	0,137	88,6

Credemmo inutile ripeterne le determinazioni. Hantzsch con la sola concentrazione studiata 0,4113 °/₀ ottenne K = 70,12.

3. *Ac. picrico :* $C_6H_2(NO_2)_3OH$ = 229.

Fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua ed essiccato prima all'aria, poi su P_2O_5 nel vuoto, dove fu conservato molto a lungo prima di usarlo. Si scioglie abbastanza bene in H_2SO_4 e le soluzioni se molto diluite sono quasi incolore, ma alle concentrazioni usate nelle esperienze sono gialle.

29,524	0,1324	0,4485	0,138	70,5
—	0,3558	1,2052	0,358	68,0
31,396	0,2456	0,7822	0,243	71,1
—	0,5224	1,6635	0,489	67,3

Hantzsch per le concentrazioni 0,7912 ; 1,1544 e 1,8000 ottenne : K = 69,46 ; 69,43 e 69,84.

4. *Ac. tricloroacetico :* $CCl_3 . CO_2H$ = 163,5.

Le esperienze sono quelle pubblicate nella precedente nota VI. Calcolandone i valori per K si ha:

28,055	0,2704	0,9638	0,402	68,2
—	0,5241	1,8681	0,754	66,0
28,847	0,3980	1,3797	0,602	70,1
—	0,7515	2,6051	1,096	68,7

Hantzsch per le concentrazioni 1,1272; 1,7166 e 2,1706 ottenne rispettivamente K = 68,18; 70,18; 68,78.

5. *Anidride ftalica* : $CH_6(CO_4)_2O = 148$.

Le esperienze sono quelle pubblicate nella memoria VII. Calcolandone i valori per K risulta:

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
28,164	0,0718	0,2549	0,105	70,3
—	0,1508	0,5354	0,235	73,7
—	0,2754	0,9778	0,453	76,4
27,118	0,2804	1,0339	0,491	61,0
—	0,4582	1,6896	0,841	65.0
—	0,6743	2,4865	1,284	68,6

Hantzsch per le conc. 0,2386; 0,6532; 0,3891; 0,8912; 0,2216 e 0,4860 ottenne rispettivamente 74,42; 71,15; 65,81; 68,42; 68,10 e 67,91.

6. *Ac. ossalico anidro* : $(CO_2H)_2 = 90$.

Dopo la mia osservazione fattagli nella nota V che l'ac. ossalico viene decomposto dall'ac. solforico, Hantzsch ci fa sapere che egli aggiungendo opportunamente tracce di acqua ha potuto far diventare minima tale scomposizione a freddo. A controllare la verità di questo asserto abbiamo voluto eseguire le esperienze con acido ossalico anidro impiegando sia acido solforico al massimo di congelamento che a $0^{0},2$ dall'apice. Le esperienze eseguite sono quelle riportate nella nota VI. Calcolate qui per K risulta quanto segue:

29,875	0,0451	0,1509	0,139	82,9
—	0,1368	0,4579	0,405	79,6
—	0,3646	1,2204	1,081	79,7
15,476	0,0366	0.2364	0,238	90,6
—	0,0881	0,5691	0,540	85,3
—	0,1364	0,8811	0,822	83,9
—	0,1992	1,2868	1,175	82,2

Hantzsch per concentrazioni 0,0857 e 0,3187 ottenne K = 68,27 e 70,89.

7. *Solfato dimetilico* : $SO_4(CH_3)_2$ = 126.

Il prodotto puro del commercio venne lavato rapidamente con acqua fredda, essiccato su $CaCl_2$ e distillato a pressione ridotta, raccogliendo la frazione media che passa a 96°, alla pressione di mm. 20 di Hg. Era limpido ed incoloro.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	K
33,469	0,1018	0,3041	0,176	72,9
31,931	0,1950	0,6126	0,356	73,2
—	0,5869	1,8438	1,073	73,3

Hantzsch per conc. 0,0696; 0,3111; 0,5779 e 1,0471 ottenne rispettivamente K = 72,36 ; 70,06 ; 69,77 e 71,22.

8. *Tellurio* : Te = 127,6.

Preparato al solito gr. 31,820 di solvente e versatovi dentro gr. 0,0481 di tellurio in polvere finissima, dopo due ore di continua agitazione a mano a temperatura ordinaria restava ancora molta parte di esso indisciolta. Non potendo riscaldare, perchè reagisce, dovettimo rinunziare alla determinazione.

Hantzsch invece per concentrazione 0,2626 e 0,4030 ottenne 72,27 e 72,82.

9. *Ossicloruro di fosforo* : $POCl_3$ = 153,4.

Fu preparato assoluto col metodo descritto da me ed A. Mannessier.

30,742	0.1165	0.3739	0.169	68,5
31,385	0.1226	0,3906	0,177	69.5
—	0,2553	0,8134	0.369	69.6

Riepilogo di tutti i risultati.

	Valori di K
1. Trinitrobenzolo	70,5 68,2 68,3
2. Trinitrotoluolo 91,2 ; 88,6	—
3. Ac. picrico	70,5 68,0 71,1 67,3
4. Ac. tricloroacetico	68,2 66,0 70,1 68,7
5. Anidride ftalica 70,3 ; 73,7 : 75,4 ; 61,0 ; 65,0 ; 68.6 .	—
6. Ac. ossalico anidro 82,9 ; 79.6 ; 79,7 ; 90.6 : 85,3 ; 83,9 ; 82,9.	—
7. Solfato dimetilico 72,9 ; 73,2 ; 73,3	—
8. Tellurio (?)	—
9. Ossicloruro di fosforo	68,4 69,5 69,6
Media. , . . .	68,9

Delle otto sostanze usate da Hantzsch mostrano, coi risultati che forniscono, evidenti fenomeni di decomposizione in soluzione solforica il trinitrotoluolo, l'acido ossalico anidro, l'anidride ftalica e più limitatamente il solfato dimetilico. Si sono prestate soltanto tre di esse, cioè il trinitrobenzolo, l'ae. pirico e l'ac. tricloroacetico, i cui valori di K oscillano tra 68,07 trovato da me e Scandola e 70,02 ricavato da Hantzsch. Aggiungendo a queste le determinazioni eseguite di nuovo con $POCl_3$ risulta in media K = 68,9.

Questo nuovo valore dista di + 0,83 dalla sudetta costante mia e di Scandola e — 1,12 da quella di Hantzsch ; tuttavia in un caso e nell'altro la differenza si trova dentro i limiti degli errori sperimentali. In cifra rotonda si può ammettere senz'altro K = 69, valore che è anche la media degli altri due dati finora in discussione.

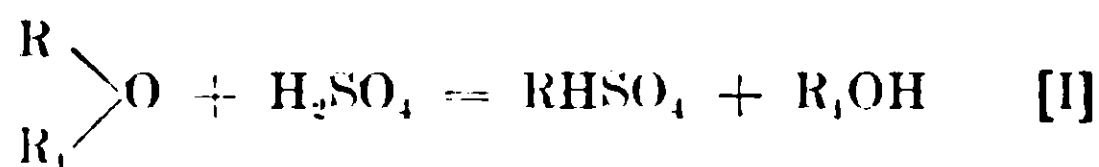
Per riferire a K = 69 tutte le percentuali di M da noi calcolate con K = 68,07 basta moltiplicarle per 1,0122. Gli aumenti sono trascurabili. Non superano quasi mai 1 %, come risulta dal seguente confronto:

	Percentuali di M				
K = 68,07	50	60	70	80	90
K = 69	50,6	60,7	70,8	80,8	91,0

Con l'adozione della costante 69 non verrebbe pertanto sensibilmente modificata alcuna delle deduzioni da noi fatte calcolando le nostre determinazioni con K = 68.07. Abbiamo creduto bene perciò continuare ad adottare questa cifra in tutti i lavori ora pubblicati, anche per non ingenerare contusione rispetto ai calcoli precedenti.

Mi propongo però di coordinare e pubblicare in unico lavoro d'insieme tutte le ricerche sull'acido solforico eseguite da me e dai miei collaboratori, sceverandole da ogni parte polemica; ed allora adatterò per tutte le determinazioni la costante 69 ora trovata.

5. ***Eteri ed ester.*** — La ultime ricerche pubblicate da me e Scandola (memoria V) riguardavano appunto queste due classi di corpi. In esse abbiamo dimostrato che tutte e due danno in soluzione solforica sali di ossonio ionizzati; ma le percentuali di molecole da noi ottenute risultarono, nei numerosi casi presi in esame, molto più basse dei pochi esempi studiati da Hantzsch; e rimasero tali anche introducendovi la correzione, trascurata da Hantzsch, dovuta alla decomposizione a cui tutti questi corpi danno origine in soluzione solforica:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \Big> O + H_2SO_4 = RHSO_4 + R_1OH \qquad [I]$$

in cui essendo R un alchile, R_1 è pure un alchile negli eteri ed un acile negli esteri.

Questo termine di correzione determinammo nei singoli casi col vecchio noto metodo della preparazione del sale di bario solubile di questi eteri acidi — metodo che Hantzsch chiama suo (!?) — neutra-

lizzando la soluzione solforica con soluzione diluita d'idrato baritico in presenza di molto ghiaccio per evitare quanto era possibile l'intervento d'idrolisi secondarie.

Hantzsch non trova nulla da ridire sui risultati ottenuti con gli eteri. Così, per l'etere etilico, l'unico termine da lui studiato, la determinazione diretta ci aveva dato le percentuali di molecola 54,34 e 52,44; corrette nel modo sudetto diventarono 55,36 e 53,48. Egli invece, senza quella correzione, aveva ottenuto 72 a 63; 70 a 60; 63 a 55, perchè evidentemante aveva perduto quantità variabili di etere durante quelle determinazioni. Ma siccome andava in cerca dei due terzi di molecola per tutte le sostanze disciolte in acido solforico capaci di dar sale, come l'aveva trovato con gli alcoli metilico ed etilico, che invece abbiamo visto danno circa un terzo, credette pure d'averlo raggiunto per l'etere etilico.

Intorno ai risultati da noi ottenuti con gli ester scrive invece cinque pagine; ma non più contro le percentuali di molecola crioscopicamente osservate, che riuscirono per l'acetato d'etile 52,37 a 50,52 e per il monocloroacetato d'etile 56,03 a 55,30; bensì contro quel termine di correzione, che ha fatto salire i primi numeri a 56,33 a 53,35 ed i secondi a 62,19 — 61,20, mentre egli invece senza quella correzione, aveva trovato per l'acetato d'etile 64,55.

Avendo constatato che la soluzione d'idrato baritico anche in presenza di ghiaccio idrolizza gli ester, attribuisce tutto il sale solubile di bario da noi determinato non alla sudetta azione dell'ac. solforico — da lui ammessa implicitamente per gli eteri, perchè nel riportare le nostre cifre citò appunto solo quelle così corrette — ma soltanto a questa idrolisi. Afferma di aver eseguito in proposito numerose esperienze; ma si guarda bene dal riportarne i risultati, essendo, egli dice, il fatto evidente per se stesso.

Singolarmente curiosi in queste pagine (che sono inoltre le prime di questa sua replica, ed hanno perciò anche tutto l'impeto del primo attacco) sono i seguenti due fatti:

Il primo è che, dopo tutta quella lunga serie di denegazione e d'imprecazione, a piè della quinta pagina inserisce, in carattere minuto, la seguente nota che testualmente riporto: « Non si può negare che queste sostanze possano venir alterate o scomposte dall'ac. solforico assoluto, il che io ho già dimostrato ancor prima di Oddo. Ma

contrariamente a quanto Oddo afferma è certo che per i corpi in discussione questa scomposizione è così piccola che sostanzialmente il risultato non subisce influenza alcuna come Oddo crede aver dimostrato ». Egli quindi viene ad ammettere in carattere minuto ed in piccolo spazio furtivo ciò che prima ripetutamente ha negato in carattere grande, lasciando l'equivoco nella misura del fenomeno, che solo a sensazione giudica trascurabile.

L'altro fatto curioso è che per sostanze della natura degli ester, per le quali, come abbiamo visto, egli stesso si sente costretto ad ammettere che in soluzione solforica possano venire alterate o scomposte, invoca ivi ben due volte la legge dell'azione di massa per combattere tale decomposizione, secondo la quale, egli dice, le soluzioni più diluite, dovrebbero presentare peso molecolare superiore a quelle più concentrate, mentre nel fatto si riscontra il contrario. Non pensa così scrivendo, che pur avvenendo quella decomposizione in piccola parte, come mostrano le mie determinazioni sopra riportate, ogni azione di massa — in cui l'ac. solforico solvente resta sempre in enorme prevalenza rispetto alle piccole concentrazioni usate — viene mascherata dal numero quasi doppio di particelle crioscopicamente attive che vengono a trovarsi in soluzione per la decomposizione medesima, decomposizione che progredisce coi tempo, per cui operando in serie le molecole debbono risultare successivamente minori. Senza dire dell'influenza dovuta al comportamento generale del solvente rispetto alla concentrazione esposta sopra.

Abbiamo voluto noi invece determinare quanta parte di sale solubile di bario spetti veramente all'azione idrolizzante esercitata dalla barite sugli ester. Per riuscirvi abbiamo impiegato, come nelle esperienze della memoria V, soluzioni di barite, poco più concentrate delle decinormali, contenute in due palloni raffreddati, come allora, con molti pezzi di ghiaccio. Per mezzo d'imbuti a coda facemmo cadere nell'interno della massa ed agitando, in uno dei palloni la soluzione di ester in acido solforico assoluto, preparato sull'istante come per farne la crioscopia, e nell'altro prima una data quantità di ester, e poi, per mezzo di altro imbuto, una quantità di acido solforico assoluto preso come l'altro in quantità tale da neutralizzare quasi del tutto la barite. Completammo subito nei due casi la neutralizzazione per aggiunta di 2-3 di fenolftaleina. La presenza del ghiaccio coi suoi riflessi facilita il conseguimento dello stato neutro.

La filtrazione e la determinazione del sale solubile di bario come solfato vennero eseguite con le cure esposte nella sudetta memoria mia e di Scandola.

Dei due ester organici, allora studiati, abbiamo eseguito questa riprova soltanto col cloro-acetato d'etile, perchè con l'acetato d'etile la correzione introdotta era piccolissima, come mostrammo avanti; nè potevano indurci a darvi maggiore importanza della realtà le grosse parole di Hantzsch.

Ecco i risultati ottenuti:

I. — Gr. 0,5580 di ester disciolti a freddo in gr. 19,1936 di ac. solforico assoluto fornirono gr. 0,1869 di $BaSO_4$. Simultaneamente gr. 0,6103 di ester e gr. 16,5960 di ac. solforico assoluto versati l'uno in seguito all'altro nella soluzione di barite ne fornirono gr. 0,0636 invece di gr. 0,2044 calcolati secondo la determinazione precedente. Essendo 0,2044 : 0,0636 = 3.2, la diminuzione da apportare a quegl'incrementi dati per le percentuali di molecola per l'idrolisi dovuta alla barite è di $\frac{1}{3,2}$.

II. Gr. 1,4960 di ester disciolto a freddo in gr. 18,0172 di acido solforico assoluto fornirono gr. 0,7177 di $BaSO_4$. Simultaneamente nella prova in bianco gr. 1,3448 di ester e gr. 18,8970 di acido solforico assoluto, versati uno dopo l'altro nella soluzione di barite, ne fornirono gr. 0,1426 invece di gr. 6505 calcolati secondo la determinazione precedente. Risulta perciò 0,6505 : 0,1462 = 4,45, cioè $\frac{1}{4,45}$ la diminuzione da apportare a quegli incrementi. Media delle due determinazioni $\frac{1}{3,82}$, in cifra rotonda $\frac{1}{4}$. Si ha perciò per l'etere monocloroacetico:

a) Trovato: 55,4; 56,0: 55,8; 55,1: 56,0; 55,4; 56,0; 55.3.

b) Corretto: 61,5; 62,2; 61,9; 61,2; 62,2; 61,5; 62,2; 61,1.

c) $b - \frac{b-a}{4}$ 59,9; 60,6; 60,4; 59,7; 60,6; 60,0; 60.6; 60,9.

Uno sguardo dato alle righe *b* e *c* mostra che le piccole differenze ottenute entrano nei limiti degli errori sperimentali e non modificano per nulla alcune delle interessanti deduzioni da noi esposte in quella memoria sul comportamento degli ester organici, che mostrammo pure in piena relazione di successione con quella degli eteri. E poichè egli null'altro ha saputo obiettare contro di esse restano tutte pienamente confermate.

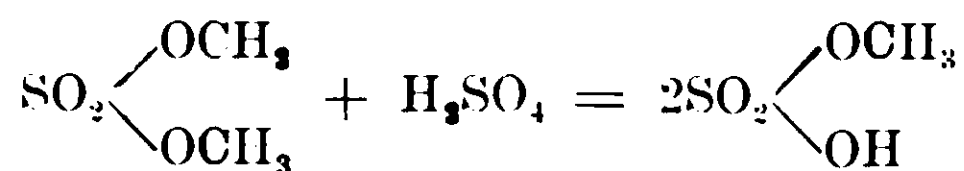
Negli ester inorganici introducemmo allora quella correzione solo nel solfato dimetilico. Invero eravamo rimasti sorpresi che le percentuali di molecola così ottenute superavano il 100 %, e non ce ne sapemmo dare spiegazione. Questa si trova invece nella *eccezionale* facilità all'idrolisi che presenta questo ester rispetto all'idrato baritico. Operando difatti nelle condizioni suesposte con le due prove simultanee di confronto una nelle condizioni crioscopiche e l'altra in bianco ecco i risultati ottenuti:

Gr. 0,6337 di solfato dimetilico disciolti a freddo in gr. 19,9468 di ac. solforico assoluto diedero gr. 0,0254 di $BaSO_4$. Nello stesso tempo gr. 1,2301 di estere e gr. 19,7170 di acido solforico assoluto versati uno dopo l'altro in barite ne fornirono gr. 0,0279, invece di gr. 0,0493 corrispondenti alla quantità ottenuta nelle condizioni crioscopiche. Perciò il 56,6 % di $BaSO_4$ formatosi proviene dall'azione idrolizzante della barite ed il resto 43,4 % dalla scissione provocata dall'acido solforico.

Non vi è chi non veda come questa eccezionale rapidità d'azione idrolizzante che esercita la barite sul solfato dimetilico sia dovuta pure all'eccezionale insolubilità del solfato di bario che in questo caso si forma, insolubilità che manca con i sali degli altri due ester studiati sopra. Malgrado ciò la differenza ottenuta di 43,4 % mostra che col solfato dimetilico siamo pure ben lontani dal potere giudicare la scomposizione dovuta all'acido solforico « così piccola che sostanzialmente il risultato (crioscopico) non subisca influenza alcuna » come l'ha ritenuto Hantzsch.

E che questa decomposizione del solfato dimetilico per azione dell'acido solforico effettivamente avvenga ce lo mostrano i risultati stessi delle determinazioni crioscopiche da noi eseguite, indipendentemente da ogni successiva correzione.

Anche per esso quindi possiamo scrivere che in soluzione solforica in funzione del tempo dà origine alla reazione:

$$SO_2\langle{}^{OCH_3}_{OCH_3} + H_2SO_4 = 2SO_2\langle{}^{OCH_3}_{OH}$$

ma ciò avviene in modo tale che col compenso dei fenomeni opposti sopra ricordati le percentuali di molecole alle successive concentrazioni rimangono quasi costanti.

6. — *Errori di calcolo, percentuali di molecola e concentrazioni.* — Mostrammo nell'ultima memoria mia e di Scandola come Hantzsch rifacendo i calcoli delle nostre esperienze, abbia attribuito a noi errori da lui commessi. Di questa sua leggerezza egli si difende attribuendone tutta la colpa ad un suo assistente, che viceversa non aveva ammesso all'onore della collaborazione — metodo generoso di suo discarico da lui usato altre volte durante questa nostra polemica.

Nella medesima nostra memoria però il caso ha voluto dargli ragione almeno una volta; perchè a p. 200, calcolando le percentuali di molecola ottenute con $KHSO_4$ si prese come peso molecolare 156 invece di 136, per la facilità con cui spesso nella scrittura di alcuni si confonde il 3 col 5. Difatti moltiplicando i valori dati nella colonna « $^0/_0$ di M per 1,56 risultano quelli pubblicati nella colonna M. I valori esatti si hanno invece moltiplicando per 1,36 e sono i seguenti: 60,3; 60.0; 59,7; 58,6; 58,9; 57,4; 57,9.

Hantzsch ha giudicato questa vista accidentale come « inesplicabile! » Egli poi si accorge solo ora, per l'indicazione che gliene ha dato il Dott. Bergius, che le percentuali di molecola di solito diminuiscono col crescere della concentrazione, eccettuati i pochi casi constatati nella memoria VI, che si riferiscono agli acidi. Finora egli aveva attribuito tale comportamento da noi constatato ad assorbimento di acqua o ad altri errori sperimentali.

E poichè questo fenomeno è insito alle soluzioni solforiche dei sali, come abbiamo dimostrato avanti, è giusto domandarsi di ricambio come mai egli abbia potuto ottenere quasi sempre valori costanti di cui è andato finora orgoglioso, in tutta questa lunga polemica. Nè era valso a fargli mutare parere nemmeno il nostro ammonimento che tale costanza si riscontrava nel lavoro pubblicato da Moufang [1] eseguito nel suo laboratorio per quanto da lui ripudiato [2], con acido solforico contenente ancora SO_3 in eccesso, cioè in condizione assolutamente *impossibili* per conseguirlà. Nè viene giustificata tale costanza dalle piccole concentrazioni da lui usate, come vorrebbe far ritenere.

[1] Metode zur Moleculargewichts-Bestimmung in concentrirt Schwefelhsäure, Würzburg, Buchdrucherei A. Borsli, 1901.
[2] Memoria I, p. 264.

Era poi proprio necessario, per mettere in rilievo quel comportamento delle soluzioni solforiche, ripetere tutti i calcoli miei e suoi facendoli per concentrazioni molecolari. Non si prestavano forse del tutto ugualmente le percentuali in peso da noi date?

Non è vero finalmente quanto egli asserisce che noi abbiamo studiato per lo più soluzioni così concentrate che per esse non hanno completo valore le leggi delle soluzioni. Le nostre prime concentrazioni di solito non superano 1 %, e se nelle ultime arriviamo anche al 3-4 %, ciò abbiamo fatto, come è uso di tutti i chimici nelle determinazioni in serie, per conoscere l'andamento della curva e trovare inoltre in questo un controllo dell'esattezza delle prime.

Concentrazioni 1-2 % egli pure usa spesso senza farsene scrupolo. Così abbiamo visto che nello studio della costante con l'acido tricloroacetico egli impiegò le tre concentrazioni 1,1272; 1,7160 e 2,1706 %. Con le concentrazioni troppo piccole, com'egli le vorrebbe, acquistano troppo valore i piccoli errori sperimentali inevitabili.

I. *Hantzsch e la Zeitschift f. physikalische Chemie.* — Nell'ultima memoria mia e di Scandola, per giustificare la sospensione delle mie pubblicazioni in quel periodico tedesco fui costretto a fare un cenno della protezione in esso esercitata a favore di Hantzsch.

Poichè egli è venuto a smentirla [1], ne preciserò i termini. Saranno delle conoscenze utili per tutti nel momento storico che attraversiamo anche per la scienza.

Nel 1908 Hantzsch, pubblicando la sua prima nota contro di noi, ci accusò, tra le altre cose, d'aver noi disidratato la piridina e la chinolina distillandole sull'acido solforico idrato [2].

Nelle nostre pubblicazioni [3] si legge invece « acido solforico *fumante* »; ed è appunto sull'azione disidratante dell'anidride solforica che era fondato il nostro metodo, come gli facemmo osservare [4].

La ragione di questa sua sostituzione ce la mostrano le bozze di stampa della memoria da noi pubblicata nella Zeits. phys. Chem., di cui conservo una delle due copie che vengono di solito inviate

[1] Gazz. chim. ital. *40*, II, 165 (1910) nota (1).
[2] Zeits. phys. Ch. *62*. II. 626, (1908) e Gazz. chim. it. *39*, I, 120 (1909)
[3] Gazz. chim. ital. *39*, I, 569, (1909) e Zeits. phys. Ch. *66*. II, 138. (1909).
[4] Gazz. chim. ital. *38*, I, 605, (1908) e Zeits. phys. Ch. *62*. II. 245. (1908).

agli autori per la correzione. In esse la parola « rauchender » non vi si trova, perchè il dattilografo del mio laboratorio se l'era lasciata sfuggire nella copia che io gli aveva fatto fare per quel periodico; la rimisi io a posto nel correggere quelle bozze.

È evidente quindi che Ostwald aveva messo a disposizione del suo collega tedesco Hantzsch il nostro manoscritto appena arrivato in redazione in gennaio; ed egli non si era dato nemmeno cura di leggere la nostra Nota nel testo quando comparve nella seconda metà di marzo nella Zeitschrift e nei primi di giugno nella Gazzetta. Potè così pubblicare la sua risposta contro di noi nel fascicolo della Zeitschrift edito il 28 aprile, ed intraprendere subito un lavoro di revisione delle esperienze della sua prima Nota che presentò a quella redazione nel settembre di quell'anno stesso, e comparve in dicembre. In essa parecchi errori sperimentali da lui commessi potè correggere, e tra questi alcuni gravissimi, come p. es. quelli sugli alcooli metilico ed etilico, che invece di 75-60 $^{0}/_{0}$ di molecola, pubblicati prima, gli diedero circa la metà, 38-36.

Ma non è tutto. Sorpresi nelle nostre ricerche, già preannunziate (l. c.), con la comparsa di questa sua Nota III, ci affrettammo a spedire per la stampa l'esteso lavoro sistematico, che avevamo completato da qualche mese, sul comportamento degli alcooli primari, secondari e terziari in acido solforico. In esso oltre alla scoperta, arrivata così in ritardo, del grave errore sudetto commesso da Hantzsch su quei due alcooli, davamo l'esatta equazione di reazione e ionizzazione degli alcooli primari normali, le percentuali di molecole caratteristiche per ciascuna di queste classi di corpi, che valgono a farli classificare per mezzo di una semplice determinazione crioscopica; mostravamo che il trifenilcarbinolo in soluzione solforica si trova come sale del trifenilcarbonio; e davamo il tracollo alla sua ipotesi sull'idronio, che mostrammo essere un'estenzione erronea di quella dell'ossonio.

Ma tutto questo nostro contributo se era ottimo ed interessante per la verità, non lo era per la scienza tedesca; e si corse a ripari di varia natura. Mi limiterò a dire di quello che si riferisce alla Zeitschrift, che posso mostrare con documenti.

Tale nostra Nota, la III, fu da me spedita contemporaneamente sia alla Zeischrift, che alla Gazzetta il 10 febbraio 1909. Il 14 Ostwald personalmente, nell'accusarne ricevuta, mi annunziava di averne or-

dinato la traduzione; che alla fine di marzo si poteva considerare finita, come mi risulta da lettera del traduttore. Ma la pubblicazione non veniva.

Il 27 luglio ne faccio una prima sollecitazione, ed il 14 agosto una seconda, sempre diretta ad Ostwald. Ne ottengo allora risposta da lui, con la promessa che dopo una settimana me ne avrebbe data notizia. Il 22 dello stesso mese dà colpa del ritardo al traduttore ed all'editore. Aspetto ancora due mesi ed il 27 ottobre ritorno a scrivergli per fargli notare che nella Zeitschrift sono comparse memorie presentate il 30 luglio, mentre la nostra lo fu il 10 febbraio.

Il 1° novembre mi risponde annunziandomi che la nostra memoria era già composta per il prossimo fascicolo (intanto non mi aveva mandato le bozze di stampa!) ma aveva dovuto ordinare di disfarla, perchè il nostro lavoro era comparso allora nella Gazzetta chimica. Nè le ragioni di legittima difesa contro le accuse errate e false pubblicate contro le nostre ricerche nel suo periodico valsero a fargli rispettare il nostro diritto.

Così per ben nove mesi il nostro lavoro rimase a disposizione di Hantzsch a Lipsia; ma non venne conosciuto dai lettori della Zeitschrift, che restano ancora a credere alla virtù dei fatti sperimentali, della ipotesi dell'idronio e delle critiche esposti ivi da Hantzsch nei suoi lavori.

Tutto questo non distolse Hantzsch dallo sfogarsi dopo ancora due volte contro di noi nella Gazzetta chim. it., oltre che nella sua Zeitzschrift; anzi, ottenuta, così onestamente, l'impunità in Germania, ha potuto dare libera estrinsecazione a tutta la sua naturale e nota violenza e tendenziosità.

Non aggiungo commenti.

Credo con questo di poter troncare la oramai decennale polemica con Hantzsch dopo aver chiarito esaurientemente nei singoli capitoli tutto l'interessante e complesso comportamento dell'acido solforico per se stesso e come solvente, che dati sperimentali ed ipotesi errate forniti da Hantzsch avrebbero tenuto per molto tempo mascherati e denaturati.

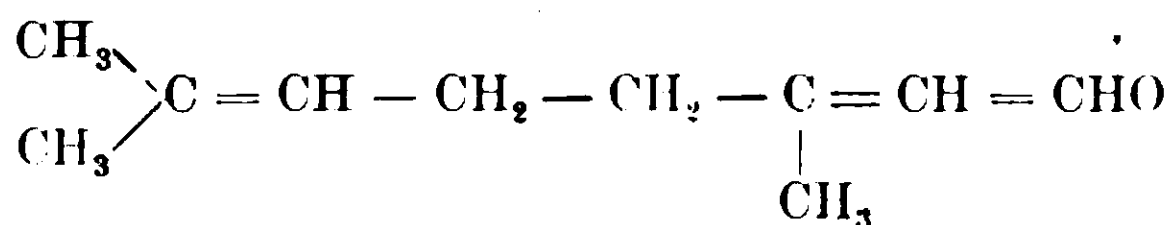
Nella pubblicazione riassuntiva di tutte le ricerche mie e dei miei collaboratori, annunziata avanti, spero riuscirà evidente l'importanza dei risultati raggiunti nello studio di questa vecchia e quasi ormai trascurata comune conoscenza che era l'acido solforico.

Pavia - Istituto di Chimica generale - 30 ottobre 1917.

Sopra i derivati idrosolfonici del citral.

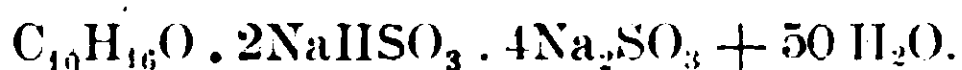
Nota di GIOVANNI ROMEO.

Il citral, l'aldeide $C_{10}H_{16}O$ contenuta negli olii essenziali di limone, di backhousia citriodora, di lemongras (andropogon citratus) ed in altre essenze, è capace di formare diverse combinazioni coi solfiti alcalini. A motivo della sua struttura:

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ \qquad C = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH = CHO \\ CH_3\diagup \end{array}$$

quest'aldeide. oltre alla combinazione doppia normale col bisolfito di sodio nella quale è impegnato il solo gruppo aldeidico, dà dei composti nei quali entrano in giuoco anche i doppi legami.

La combinazione doppia normale del citral col bisolfito sodico fu la prima ad essere conosciuta e venne utilizzata (1) per la purificazione dell'aldeide in questione.

Dodge (2) constatò inoltre che la soluzione del citral in eccesso di bisolfito sodico dava per evaporazione dei cristalli i quali mostravano la composizione:

$$C_{10}H_{16}O \,.\, 2NaHSO_3 \,.\, 4Na_2SO_3 + 50\,H_2O.$$

In seguito F. Tiemann (3) studiò più profondamente i prodotti delle reazioni tra il citral ed i solfiti alcalini illustrando meglio la combinazione doppia dianzi menzionata e preparando inoltre una combinazione monoidrosolfonica affatto diversa da questa e due derivati diidrodisolfonici sino allora sconosciuti.

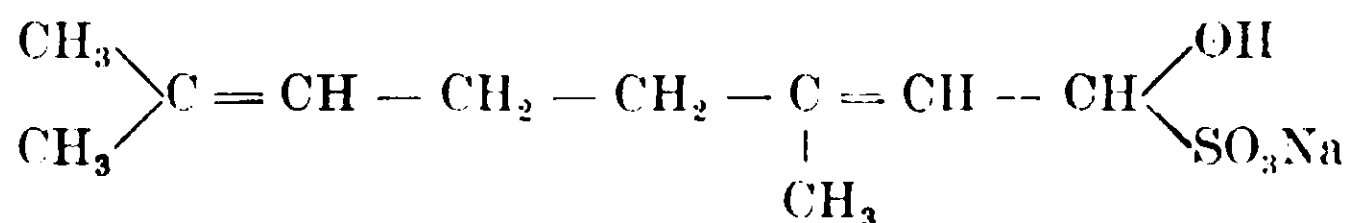
Ritengo utile allo scopo del presente lavoro elencare i derivati anzidetti descrivendone nello stesso tempo le principali proprietà.

(1) P. W. Semmler, Ber 23. 2966 (1890) - Bollettino della ditta Schimmel e C.ie, ottobre 1890, pag. 51 - F. D. Dodge, American Chemical Journal. novembre 1890. Voi. XII, pag. 553.

(2) L. c.

(3) Ber. 31, 3297.

1. — **Combinazione sodiobisolfitica normale del citral:**

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

La trasformazione del citral nella combinazione bisolfitica doppia avviene quantitativamente quando si tratta questa aldeide con una soluzione di bisolfito sodico contenente una sufficiente quantità di acido libero (ad es. acido acetico). Il composto risultante è cristallino e può ottenersi puro per cristallizzazione dall'alcool metilico, nel quale è abbastanza solubile, addizionato di alquanto acido acetico.

Trattato con liscivia di soda mette in libertà il citral.

La combinazione sodiobisolfitica normale del citral deve contenere gli elementi del bisolfito di sodio, $NaHSO_3$, attaccati al gruppo aldeidico — COH, poichè essa dà luogo al fenilidrazone, al semicarbazone, ecc. del citral, con eliminazione di $NaHSO_3$.

2. — **Derivato diidrodisolfonico stabile del citral:**

$$C_9H_{17}(SO_3Na)_2 . COH.$$

Questo composto si forma quantitativamente quando si lascia per più ore la combinazione doppia normale del citral in contatto con un eccesso di soluzione di bisolfito la quale conservi continuamente reazione acida. E' solido e molto deliquescente.

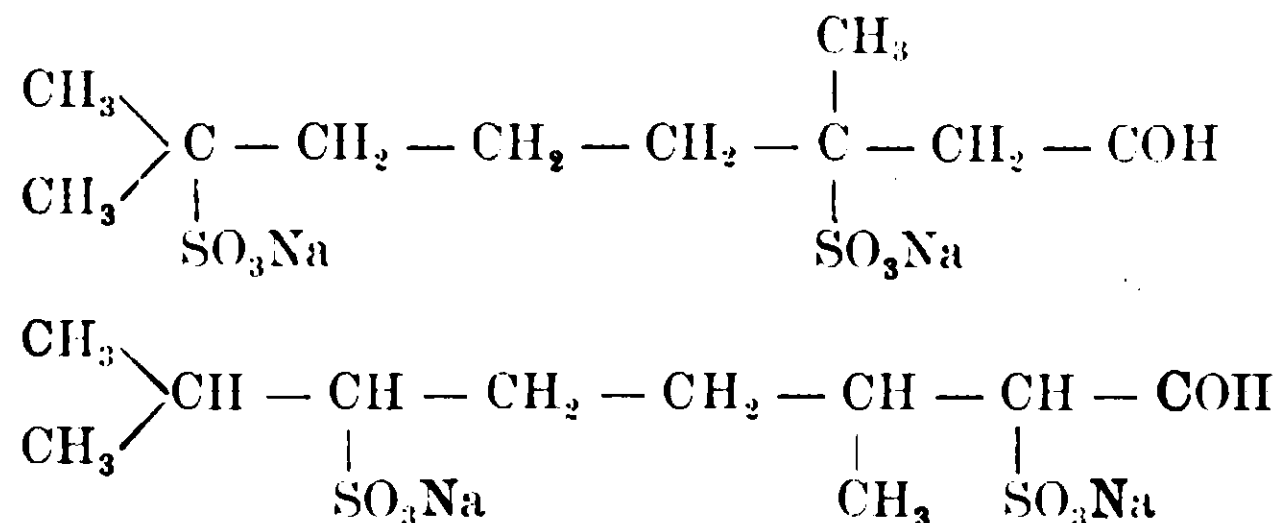
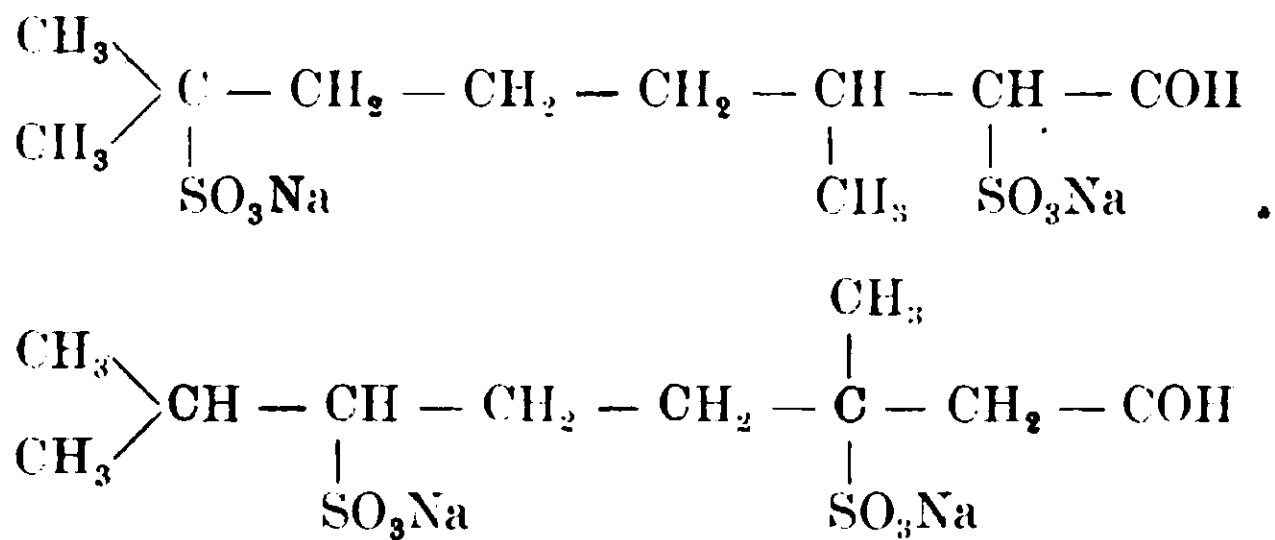
Esso non viene decomposto nè a freddo nè a caldo dagli idrati alcalini e contiene inalterato il gruppo aldeidico.

Al citraldiidrodisolfonato sodico stabile deve spettare quindi una delle seguenti quattro formole:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-COH$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-COH$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \searrow \\ \ C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH - COH \\ CH_3 \nearrow \ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\ \ | \\ \qquad\quad SO_3Na \qquad\qquad\qquad\ CH_3 \quad SO_3Na \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ CH_3 \searrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ | \\ \ CH - CH - CH_2 - CH_2 - C - CH_2 - COH \\ CH_3 \nearrow \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ | \\ \qquad\qquad\quad SO_3Na \qquad\qquad\quad SO_3Na \end{array}$$

3. — **Derivato diidrodisolfonico labile del citral:**

$$C_9H_{17}(SO_3Na)_2 . CHO.$$

Questa combinazione si forma quando si agita una soluzione acquosa di solfito sodico con citral, secondo l'equazione:

$$C_9H_{15} . COH + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2 . COH + 2NaOH.$$

Se si ha cura di neutralizzare l'alcali man mano che si forma, mediante un acido, la reazione avviene completamente.

Il composto risultante viene decomposto dagli alcali in solfito sodico e citral.

Secondo Tiemann il citraldiidrodisolfonato sodico labile si formerebbe per attaccamento di due molecole di bisolfito ai due legami etilenici del citral, poichè esso prende origine in una soluzione che reagisce di continuo debolmente alcalina, mentre il legamento di $NaHSO_3$ al gruppo aldeidico del citral avviene sòlo in soluzione debolmente acida. Del resto, nel derivato in parola si dimostra la presenza del gruppo caratteristico delle aldeidi, inalterato, per trasformazione diretta di questo sale in citralsemicarbazondiidrodisolfonato sodico.

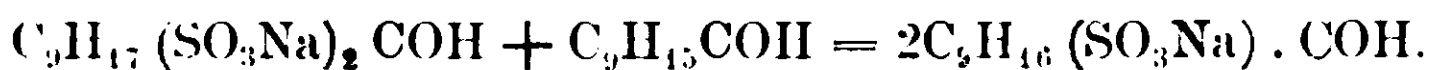
Anche al citraldiidrodisolfonato sodico labile spetterà perciò una delle quattro formole viste per il derivato isomero stabile.

Il diidrodisolfonato sodico labile è una sostanza cristallina di reazione neutra, molto solubile nell'acqua ed alquanto nell'alcool metilico. Mentre esso è instabile, come fu detto, di fronte agli alcali, presenta in soluzione una relativa stabilità di fronte agli acidi.

Gli acidi minerali ed anche quelli organici, sebbene più lentamente, trasformano l'acido citraldiidrodisolfonico labile in quello stabile.

4. — **Citralidrosolfonato sodico**: $C_9H_{16}(SO_3Na).COH$.

Il citraldiidrodisolfonato sodico labile, agitato in soluzione acquosa con del citral, perde facilmente una molecola di bisolfito sodico, $NaHSO_3$, dando luogo alla seguente reazione:

$$C_9H_{17}(SO_3Na)_2COH + C_9H_{15}COH = 2C_9H_{16}(SO_3Na).COH.$$

Il citralidrosolfonato sodico è una sostanza solida, più solubile nell'alcool metilico dei sali disolfonici di sodio. La sua soluzione acquosa separa subito citral per aggiunta di liscivia di potassa: questo sale è perciò labile in questo senso.

Esso contiene inalterato il gruppo aldeidico e quindi può rappresentarsi mediante la formula:

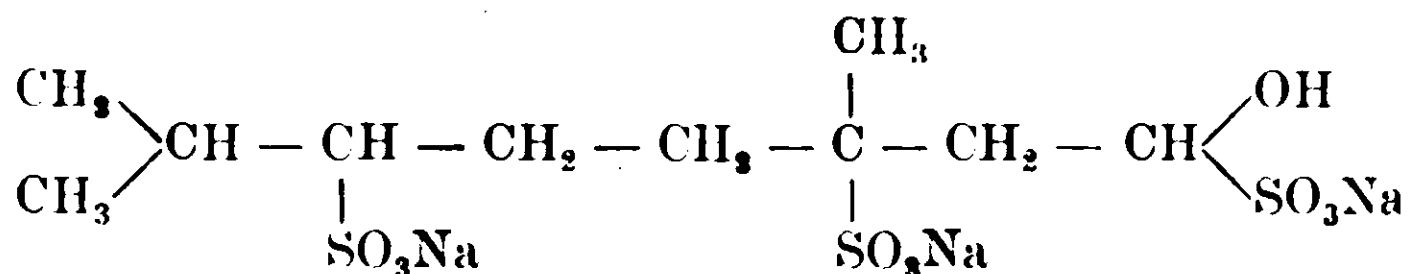
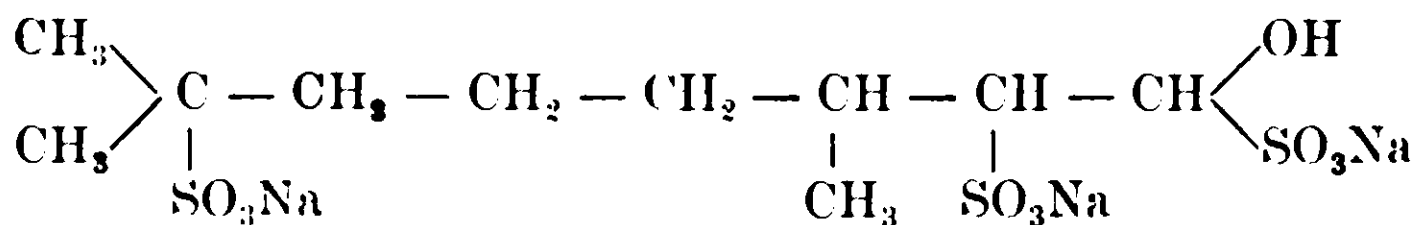
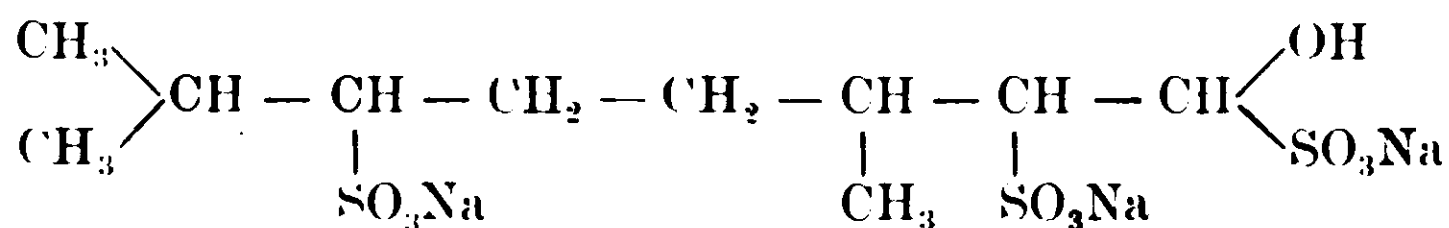
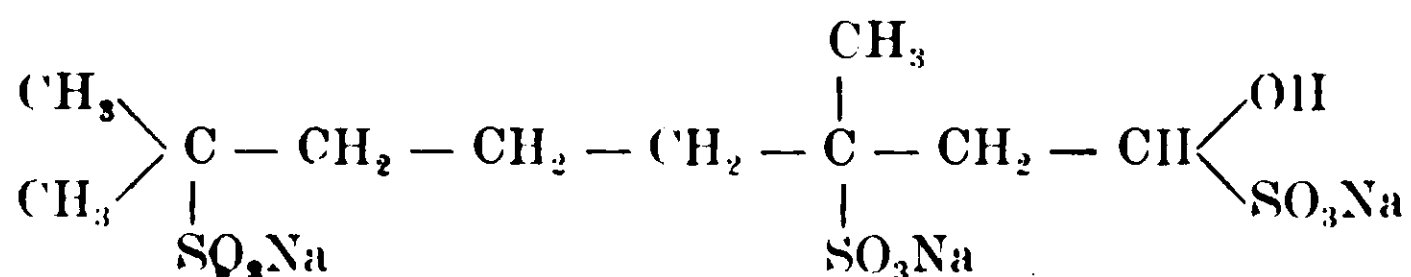
$$C_9H_{16}(SO_3Na)COH.$$

Oltre ai derivati dianzi descritti la teoria fa prevedere la possibilità dell'esistenza di derivati triidrotrisolfonici secondo le seguenti quattro formule:

$$\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
{CH_3 \atop CH_3}\!\!>C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C - CH_2 - CH\!<\!{OH \atop SO_3Na} \\
|| \\
SO_3NaSO_3Na
\end{array}$$

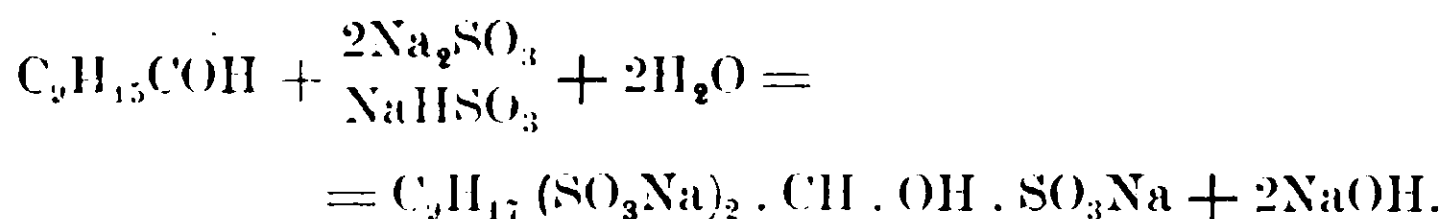
$$\begin{array}{l}
{CH_3 \atop CH_3}\!\!>CH - CH - CH_2 - CH_2 - CH - CH - CH\!<\!{OH \atop SO_3Na} \\
||| \\
SO_3NaCH_3\;\;SO_3Na
\end{array}$$

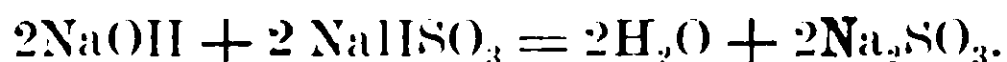
$$\begin{array}{l}
{CH_3 \atop CH_3}\!\!>C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH - CH\!<\!{OH \atop SO_3Na} \\
||| \\
SO_3NaCH_3\;\;SO_3Na
\end{array}$$

$$\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
{CH_3 \atop CH_3}\!\!>CH - CH - CH_2 - CH_2 - C - CH_2 - CH\!<\!{OH \atop SO_3Na} \\
|| \\
SO_3NaSO_3Na
\end{array}$$

L'esistenza di due di tali combinazioni si rendeva poi probabilissima dietro la conoscenza dei casi di isomeria nella serie del citral e dei due derivati diidrodisolfonici, quello stabile e quello labile, iso-

lati da Tiemann. Bastava infatti trovare le condizioni per potere attaccare una molecola di bisolfito al gruppo aldeidico dei due sali dianzi citati per ottenere i due derivati trisolfonici corrispondenti.

Nell'anno 1905 in una pubblicazione riguardante un nuovo metodo volumetrico per la determinazione del citral negli olii essenziali, dimostrai [1] che facendo reagire il citral sopra una soluzione contenente contemporaneamente solfito e bisolfito sodico, scomparivano per ogni molecola di citral adoperato, 3 molecole di bisolfito sodico, ciò che io spiegai mediante la formazione di un derivato triidrotrisolfonico secondo l'equazione:

$$C_9H_{15}COH + \frac{2Na_2SO_3}{NaHSO_3} + 2H_2O =$$
$$= C_9H_{17}(SO_3Na)_2 . CH . OH . SO_3Na + 2NaOH.$$

La soda messa in libertà neutralizza poi una quantità equivalente di bisolfito:

$$2NaOH + 2\,NaHSO_3 = 2H_2O + 2Na_2SO_3.$$

Non mi fu possibile allora preparare tale derivato triidrotrisolfonico del quale ora ho ripreso la ricerca riuscendo ad isolarlo nelle due varietà stabile e labile nella maniera seguente:

Gr. 15 di citral vennero uniti ad una soluzione di gr. 80 di solfito di sodio secco e gr. 32 di bisolfito di sodio in 350 cmc. di acqua ed il miscuglio venne agitato a temperatura ordinaria.

Si osservò durante la reazione un sensibile riscaldamento del liquido contemporaneamente alla formazione di minuti cristalli (presumibilmente dovuti alla combinazione bisolfitica normale) i quali in seguito si ridisciolsero. Si agitò complessivamente per $^3/_4$ d'ora, indi si scaldò per un po' a bagno-maria per rendere il più possibilmente completa la reazione. Si lasciò quindi raffreddare il liquido e lo si estrasse due volte con poco etere per allontanare le impurezze indisciolte, dopo di che la soluzione acquosa si concentrò a bagno-

[1] Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral: Messina, Tipografia, F. Nicastro, 1905. Sulla determinazione quantitativa del citral: Atti del VI Congresso internazionale di Chimica applicata, Roma, 1° Voi., Sezione Prima, pag. 295.

maria sino al volume di circa 150 cmc. e si lasciò in riposo sino alla dimane, filtrando poscia per togliere l'abbondante sostanza cristallina depostasi la quale constava per la massima parte di solfito sodico.

Il liquido così separato venne ulteriormente concentrato sino al volume di circa 80 cmc., si lasciò quindi raffreddare e si filtrò alla pompa per separarlo dal nuovo solfito misto a sali organici depostosi.

Il filtrato limpido, giallognolo, venne precipitato con circa sei volte il proprio volume di alcool etilico a 95 $^{0}/_{0}$ e lasciato in riposo per 36 ore. Dopo di che il precipitato bianco, abbondante, raccolto alla pompa e lavato quattro volte con alcool, venne tenuto in essiccatore per un paio di giorni. Si ottenne cosi una sostanza solida, quasi bianca, alquanto appiccaticcia (gr. 31) la quale polverizzata come meglio fu possibile, venne fatta bollire a ricadere per un'ora e mezza con circa 400 cmc. di alcool metilico. Si filtrò quindi il liquido caldo per separarlo dai sali indisciolti e si lasciò in riposo per due giorni dopo i quali si osservò un leggiero deposito di una sostanza bianca che descriverò in seguito, la quale venne separata per filtrazione.

Il liquido filtrato venne prima concentrato per distillazione e poi per evaporazione in capsula a bagno-maria. Si ottenne così una sostanza sciropposa che per raffreddamento diventò pastosa e si mostrò igroscopica. Essa all'analisi dette cifre le quali portarono a ritenere che si trattasse di un derivato triidrotrisolfonico contenente però ancora una certa quantità di sali diidrodisolfonici.

Al fine di purificarla essa venne estratta tre volte a bagno-maria con alcool etilico, nella stessa capsula, impiegando in tutto 300 cmc. di alcool e decantando ogni volta il liquido prima del completo riposo [1]: indi la poltiglia rimasta nella capsula venne tirata a secco a bagno-maria. Si ebbe così una sostanza bianca pulverulenta, nè appiccaticcia nè deliquescente la quale venne tenuta in essiccatore per diverse ore.

Essa in queste condizioni mostrava alla stufa una perdita del 5.23 $^{0}/_{0}$.

[1] L'alcool decantato nel modo suddetto lasciò per evaporazione a bagno-maria un discreto residuo di aspetto gommoso che in essiccatore si trasforma solo dopo parecchi giorni in una sostanza bianca la quale, rimessa all'aria diventa ben presto fluida. Essa pel suo comportamento deve ritenersi come un miscuglio dei due sali diidrodisolfonici conosciuti.

L'analisi eseguita su sostanza disseccata per un'ora a 115° dette i seguenti risultati:

1° Da gr. 0,6124 di sostanza si ebbero gr. 0,2773 di Na_2SO_4;

2° Da gr. 0,6808 di sostanza si ebbero gr. 1.0054 di $BaSO_4$.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{19}S_3Na_3O_{10}$: Na 14,85, S 20,71;

Trovato: Na 14,65, S 20,28.

Queste cifre, come si vede, corrispondono a quelle di un derivato triidrotrisolfonico presumibilmente puro.

Il triidrotrisolfonato sodico in parola (gr. 3,50 circa) è una sostanza inodora, facilmente polverizzabile, non deliquescente, molto solubile nell'acqua fredda con lieve svolgimento di calore ed alquanto solubile nell'alcool metilico.

La soluzione acquosa al 10 % reagisce neutra alla carta di tornasole e dà con cloruro di bario soltanto una leggiera opalescenza. Trattata con soluto di potassa caustica dà un forte intorbidamento dovuto a separazione di citral. Questo composto è quindi labile in questo senso.

Il carbonato di sodio adoperato a freddo anche in eccesso, non mette in libertà citral: l'intorbidamento si forma però scaldando e scompare col raffreddamento. Invece l'acido cloridrico non riesce a decomporre l'acido triidrotrisolfonico corrispondente al sale di cui si tratta.

La sostanza depostasi spontaneamente per riposo della soluzione metilica, della quale già si fece cenno, è in tutto poco più di mezzo grammo. E' bianchissima, leggiera, non deliquescente anche per lunga esposizione all'aria, solubilissima nell'acqua. La sua soluzione anche concentrata non intorbida per aggiunta di potassa caustica a freddo. A caldo il liquido ingiallisce fortemente per resinificazione del prodotto, ma rimane limpido.

L'umidità determinata dopo che la sostanza era stata tenuta all'aria per diversi giorni, risultò pari al 14,25 %.

Una determinazione di sodio eseguita su sostanza disseccata per un'ora a 115° dette il seguente risultato:

Gr. 0,1835 di sostanza dettero gr. 0,0833 di solfato di sodio:

Calcolato per $C_{10}H_{19}S_3Na_3O_{10}$: Na 14,85 %;

Trovato: Na 14,69 %.

L'insieme dei caratteri di questa sostanza dimostrerebbe trattarsi di un derivato triidrotrisolfonico stabile del citrai.

Risulterebbe quindi da questo studio che nella reazione tra il citral da una parte ed il solfito e il bisolfito sodico dall'altra, nelle condizioni su indicate si formano in mezzo ad altre combinazioni già note, due derivati triidrotrisolfonici del citral, l'uno labile, l'altro stabile verso gl'idrati alcalini, i quali molto probabilmente corrispondono ai due derivati diidrodisolfonici labile e stabile ottenuti da Tiemann.

Nel chiudere ringrazio l'egregio Dott. Enrico Ainis per aver meco collaborato nella parte pratica del presente lavoro.

Messina – Istituto di Chimica generale della R. Università, ottobre 1917.

Sul prodotto di isomerizzazione del carvone alla luce. Carvoncanfora.

Nota II di E. SERNAGIOTTO.

Proseguendo nelle indagini sulla costituzione della carvoncanfora [1], mi occupai del comportamento della sua ossima di fronte agli agenti capaci di produrre delle isomerizzazioni nei composti contenenti il gruppo ossimico.

Scartati gli acidi solforico e cloridrico concentrati ed il cloruro di acetile, che mi portarono a prodotti in gran parte resinificati, ottenni migliori risultati facendo reagire l'ossima della carvoncanfora con l'acido solforico diluito, nelle condizioni indicate da Tiemann per la preparazione del nitrile canfolenico, partendo dalla canforossima e dal pentacloruro di fosforo, in condizioni analoghe a quelle sperimentate per la mentonossima e simili [2].

Azione dell'acido solforico diluito. — Scaldai per un'ora a bagno maria, a ricadere, gr. 5 di ossima con 20 cm^3 di acido solforico al 20 %$_0$ (riscaldando a fiamma diretta si ottiene un prodotto in gran

[1] Ciamician e Silber, R. A. L., vol. 17, 1° sem. (1908) pag. 581 e Ber., vol. 41, pag. 1931.
Sernagiotto, R. A. L., voi. 23, 2° sem., pag. 70.

[2] Bekmann e Mehrländer, A. 299, pag. 388. — Ber., pag. 1508 (1887). — Wallach, A. 277, pag. 156. — A. 278, pag. 304.

parte resinificato). Dalla soluzione, da prima limpida, ma che intorbida a poco a poco, si separa per raffreddamento un olio appena colorato in giallo, facilmente estraibile con etere; questo (grammi 4) non accennava a cristallizzare e, fatto reagire in soluzione alcoolica a caldo per mezz'ora con 4 grammi di cloridrato di semicarbazide e 4 grammi di acetato sodico, sciolti in 10 cm.^{3} di alcool metilico e 10 di acqua, diede un semicarbazone cristallino, il quale si separò per raffreddamento della miscela. Purificato dall'alcool diluito, fondeva costantemente a 209°, dando sufficiente garanzia di purezza: da questo riottenni libero il composto carbonilico corrispondente, trattandolo a caldo per un'ora con una soluzione di acido solforico al 10%, con chè ottenni un olio appena colorato in giallo, più leggero della parte acquosa e che separai col vapor d'acqua. Dal distillato, ov'era passato completamente incoloro, lo estrassi con etere, seccandolo poi con cloruro di calcio. Liberato dal solvente, esso distillò tutto, a pressione ordinaria, fra 220° e 224° e, trattato nuovamente con cloridrato di semicarbazide, ripristinò il corrispondente semicarbazone, che fondeva a 209° e che analizzato diede:

Sost. mgr. 3.930; (N a 18° e 752 mm.) cm^3. 0.711.

Trovato N % 20.52

Calcolato per $C_{21}H_{17}N_3O$: N % 20,30.

Questo semicarbazone si dimostrò identico con quello già ottenuto dall'isocarvoncanfora [1] mescolato col quale mantenne inalterato il punto di fusione.

Dalle prime acque madri del semicarbazone eliminai l'alcool metilico, estraendo poi il residuo con etere, con chè ottenni un prodotto oleoso, giallognolo, il quale distillò in parte con vapor d'acqua in forma di goccie oleose, senza colore, riconoscibili per isocarvoncanfora non combinata a mezzo del caratteristico semicarbazone.

Azione del pentacloruro di fosforo. — Sciolsi gr. 10 di ossima in 75 cm^3 di cloroformio secco, aggiungendo poi a poco a poco gr. 17 di pentacloruro di fosforo. Si produsse una reazione violenta, accompagnata da forte sviluppo di acido cloridrico, il liquido si colorò dapprima in verde chiaro, assumendo alla fine della reazione un colorito rossastro. Cessato lo sviluppo gassoso e versato tutto il prodotto

(1) Sernagiotto, loc. cit., pag. 78.

della reazione in acqua ghiacciata per scomporre l'eccesso di pentacloruro rimasto inalterato, separai il cloroformio, il quale si era raccolto sul fondo e portava in soluzione tutto il prodotto della reazione e lo distillai, ottenendone per residuo un olio colorato in giallo e di odore acuto. Questo, distillato con vapor d'acqua, si raccolse in gocciole oleose più pesanti dell'acqua, da cui l'estrassi con etere, ottenendo così gr. 6 di un olio, il quale dava fortemente le reazioni del cloro e la cui parte più volatile bolliva senza scomposizione a 173°, sotto una pressione di 37 mm. Questa, purificata per distillazioni successive, è fortemente clorurata, è identificabile per il 2-monoclorocimolo, che bolle a 105° sotto la pressione di 16 mm., e che si origina per azione del pentacloruro di fosforo sul carvenone [1].

Sost. mgr. 2,074 ; CO_2 mgr. 5,406; H_2O mgr. 1,514

Trovato : C % 71,09 ; H % 8,16.

Calcolato per $C_{10}H_{13}Cl$: C % 71,17 ; H % 7,77.

La porzione, che bolle a temperatura più elevata del monoclorocimolo, è ancora clorurata, ma contiene azoto, il che si svela facilmente scaldando una parte del liquido in una provetta con ossido di calcio, con chè si ottiene sviluppo di ammoniaca. Questa sostanza venne scaldata a bagno maria a ricadere con potassa alcoolica al 10 % per alcuni giorni durante i quali si svolse ammoniaca e si separò del cloruro potassico. A reazione finita eliminai per distillazione l'alcool, riprendendo poi il residuo con acqua ed esaurendolo, ancora fortemente alcalino, con etere. Ottenni un prodotto vischioso che si rapprese lentamente in cristalli, i quali, purificati dall'etere petrolico, fondevano a 165° ed avevano la composizione $C_{10}H_{13}ON$.

Sost. mgr. 4,658 ; CO_2 mgr. 12,63 ; H_2O mgr. 3,42.

Sost. mgr. 3,469 ; N (a 22° e 756 mm.) cm³ 0,256.

Trovato : C % 73,95 ; H % 8,24 ; N % 8,49.

Calcolato per $C_{10}H_{13}ON$: C % 73,58 ; H % 8,02 ; N % 8,59.

Dopo aver estratto questo corpo, di natura probabilmente amidica, per il quale mancano dati sicuri che ne chiariscano la costituzione, estrassi con etere, dopo averne acidificato con acido solforico le acque madri, piccole quantità di un'altra sostanza, che cristallizzò in lunghi aghi facilmente solubili negli ordinari solventi e che fonde-

(1) Klage e Kraith, B. 32, pag. 2550.

vano a 105°-106°, ma dei quali è difficile interpretare la formola dai risultati dell'analisi.

Sost. mgr. 3,138 ; CO_2 mgr. 8,64 ; H_2O mgr. 2.125.

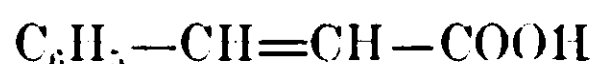
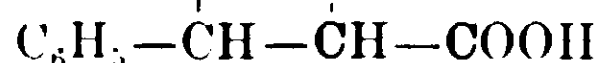
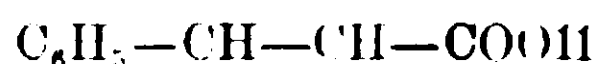
» » 3,285 ; » » 9,020 ; » » 2.27.

Trovato : 1° : C °/₀ 75.08 ; H °/₀ 7,57 ; Trovato : 2° : C °/₀ 74,90 ; H °/₀ 7,77.

Come appare dai fatti suesposti, l'ossima della carvoncanfora si comporta di fronte agli agenti isomerizzanti in modo che trova riscontro in casi analoghi ([1]).

* * *

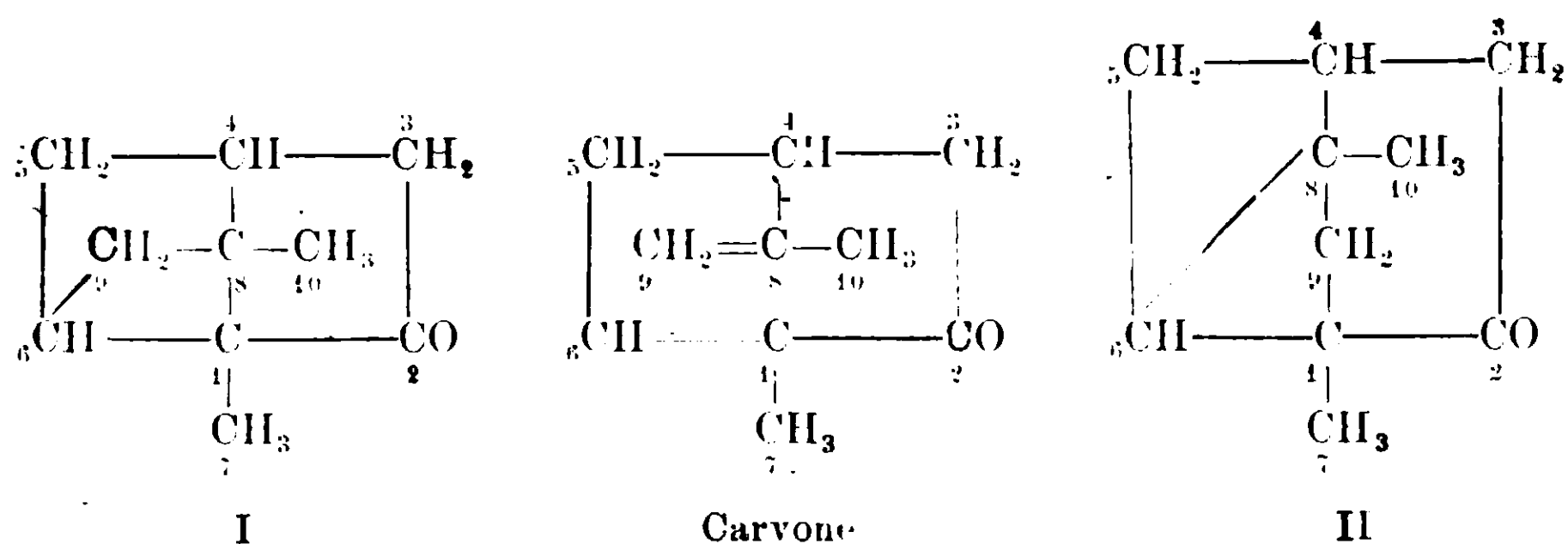
Le osservazioni finora raccolte sul modo di comportarsi e di reagire della carvoncanfora e dei suoi derivati, permettono di risalire con sufficiente sicurezza alla sua formola di costituzione.

Ciamician e Silber ([2]) hanno già fatta l'ipotesi che l'isomerizzazione del carvone alla luce si compiesse con un meccanismo analogo a quello per cui dall'acido cinnamico si passa all'acido trussilico e cioè per la formazione di un nucleo tetrametilenico derivante dalla reciproca saturazione delle valenze impiegate nei doppi legami, secondo lo schema seguente :

$C_6H_5-CH=CH-COOH$ $C_6H_5-CH=CH-COOH$	$C_6H_5-CH-CH-COOH$ $\quad\;\;\mid\quad\;\;\mid$ $C_6H_5-CH-CH-COOH$
Acido cinnamico	Acido trussilico

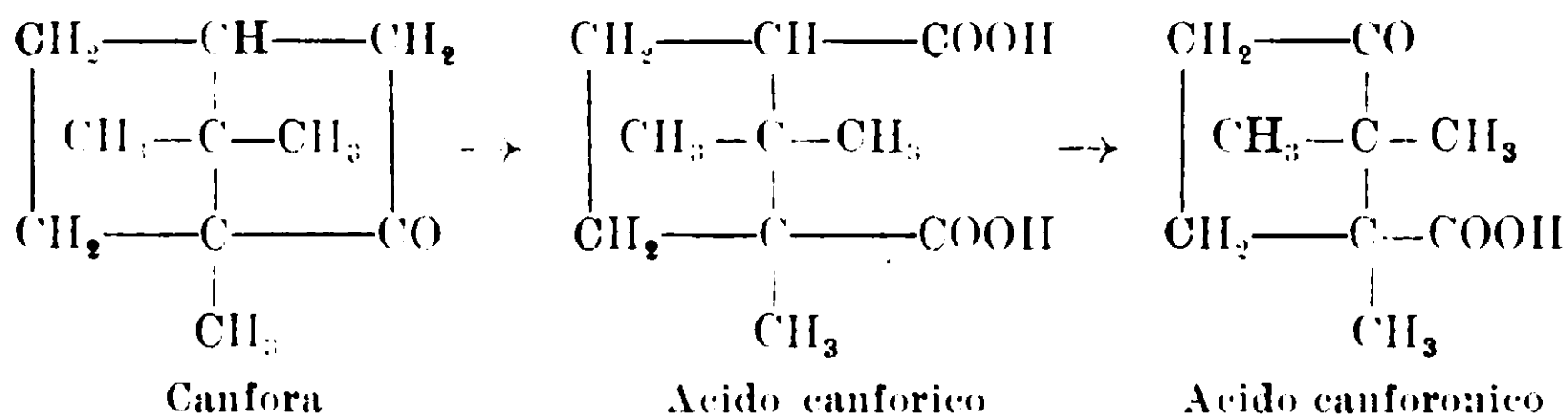
Invero la molecola del carvone contiene due doppi legami in posizione tale da poter dare luogo ad una isomerizzazione di questo tipo portante ad un composto completamente saturo, come infatti si dimostrò essere la carvoncanfora, cui possono essere attribuite a priori una delle due seguenti formole :

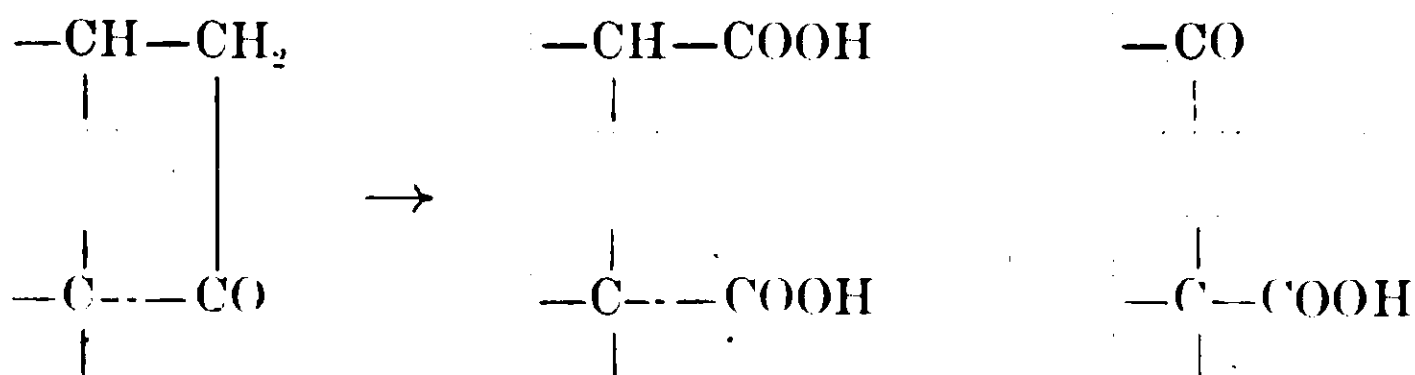
([1]) Ringrazio vivamente la laureanda Sig.na Stamura Linardi che mi fu di valido aiuto nell'esecuzione della parte sperimentale di questo lavoro.

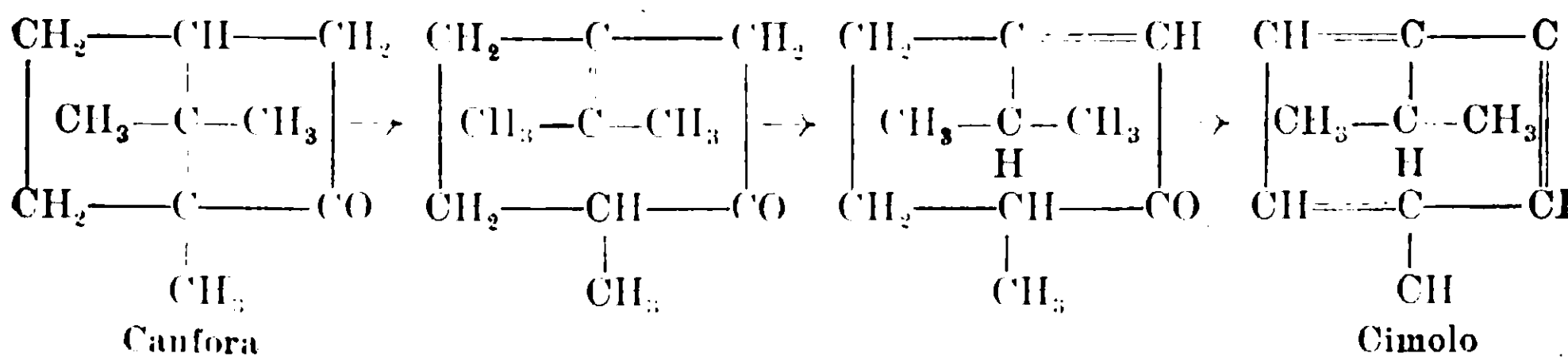
([2]) Loc. cit.

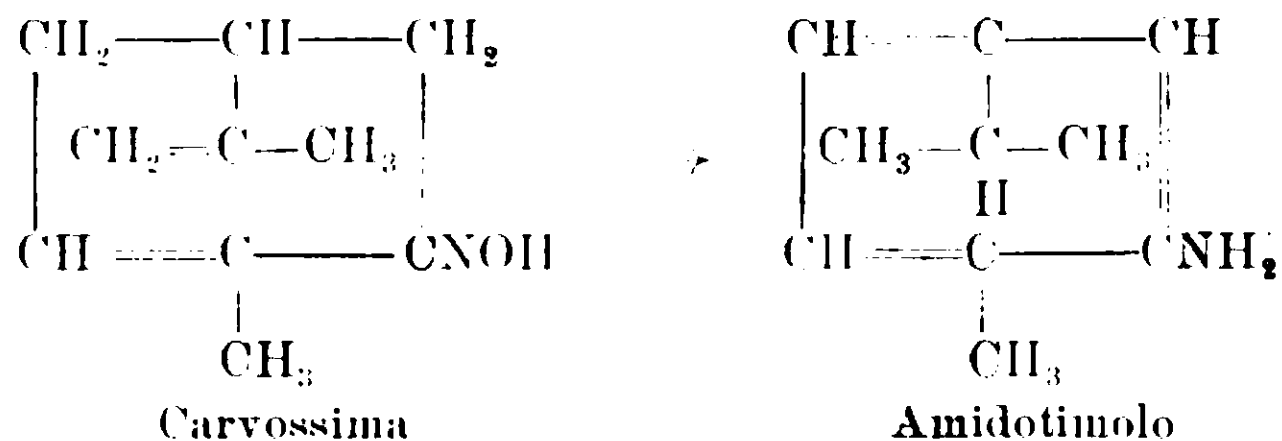
I — Carvone — II

L'esistenza di un derivato ossimico e di un semicarbazone dell'isomero, dimostrano che in questo si è mantenuto inalterato il gruppo carbossilico, ed il fatto che da esso si derivi, per ossidazione blanda con permanganato, un acido bibasico di formula $C_{10}H_{14}O_4$ attesta che il carbossile fa ancora parte dell'aggruppamento $\begin{matrix}-CH_2\\ \vert\\ -CO\end{matrix}$ già esistente nel carvone. Anche la canfora, la quale ha una simile disposizione nella propria molecola, dà con facilità l'acido canforico, bibasico, con numero di atomi d'idrogeno eguale a quello del composto chetonico e da cui, per ossidazione ulteriore, si deriva un acido monobasico e chetonico avente un atomo di carbonio in meno.

```
CH2——CH——CH2            CH2——CH——COOH          CH2——CO
|     |     |            |     |                |     |
|  CH3—C—CH3 |   ->      |  CH3—C—CH3     ->    |  CH3—C—CH3
|     |     |            |     |                |     |
CH2——C————CO             CH2——C————COOH         CH2——C—COOH
      |                        |                      |
     CH3                      CH3                    CH3
```

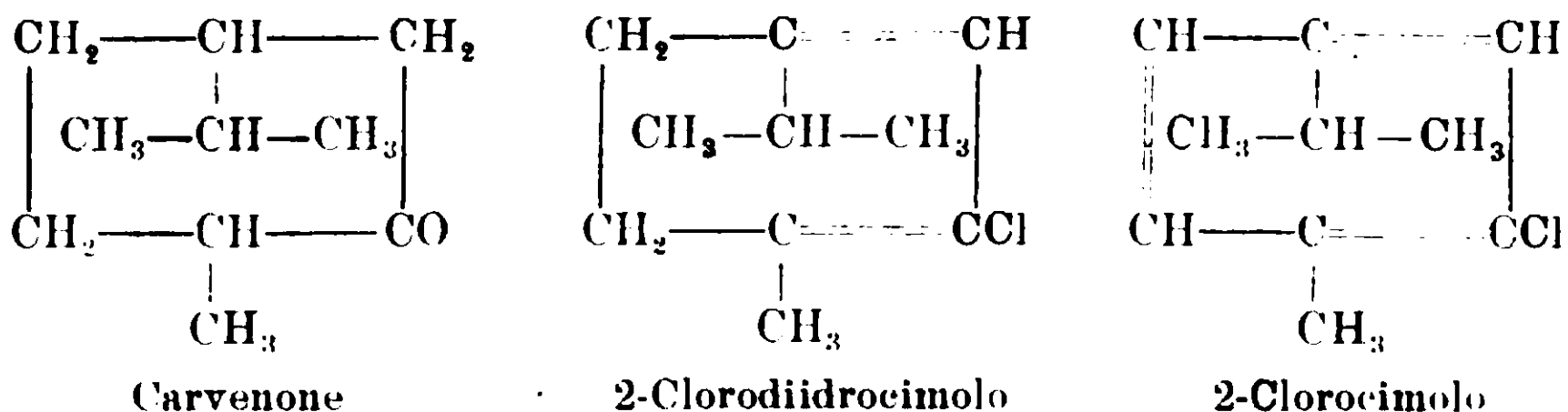
Canfora — Acido canforico — Acido canforonico

Egualmente si comporta l'acido bibasico corrispondente alla carvoneanfora, il quale, ossidato, perde un carbossile, trasformandosi in un chetoacido, avente un atomo di carbonio in meno. Si può dedurre da ciò che nella sua molecola vi è ancora in posizione 4 l'atomo di carbonio terziario esistente nella molecola del carvone. La genesi dei due acidi è quindi conseguenza della seguente disposizione atomica:

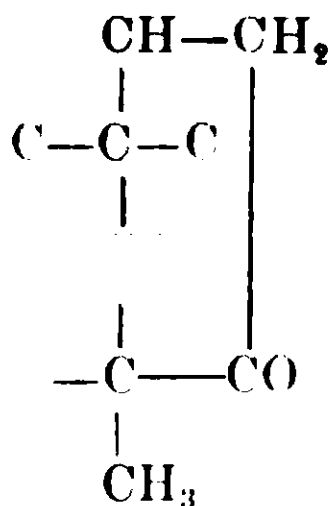
```
—CH—CH2            —CH—COOH         —CO
 |    |              |                |
 |    |      →       |                |
 |    |              |                |
—C————CO           —C————COOH       —C—COOH
 |                   |                |
```

Anche il metile e l'isopropile esistenti nel carvone rimangono inalterati e conservano la loro posizione relativa 1-4 nel processo di isomerizzazione, quantunque la sparizione dei doppi legami e la formazione di nuovi nuclei leghino gli atomi di carbonio del secondo, cosa che non impedisce che esso riappaia, col metile, nel 2-clorocimolo, prodotto dall'azione del pentacloruro di fosforo sull'ossima della carvoncanfora, genesi che trova riscontro in quella per cui, sotto l'azione dei disidratanti, la canfora si trasforma in cimolo.

```
CH2———CH———CH2     CH2———C————CH2     CH2———C====CH     CH===C———C
|      |      |    |             |    |     |       |   |    |     ||
| CH3—C—CH3  | →  | CH3—C—CH3   | →  | CH3—C—CH3   | → |CH3—C—CH3||
|      |      |    |             |    |     H       |   |    H     ||
CH2———C————CO      CH2———CH———CO      CH2———CH———CO     CH===C———CI
       |                  |                  |                |
      CH3                CH3                CH3              CH
    Canfora                                                 Cimolo
```

Questa reazione si compie per azione del cloruro di zinco [1], del pentacloruro di fosforo [2], e del pentossido di fosforo [3]. La formazione del clorocimolo dev'essere preceduta dal ripristino dell'isopropile nella posizione in cui esisteva nel carvone e, conseguentemente, dei doppi legami, dopo di che è facile il passaggio dalla forma idroaromatica a quella aromatica, come avviene nella riduzione della carvossima, che si trasforma in amidotimolo

```
CH2———CH———CH2              CH———C———CH
|      |     |              |    |    ||
| CH2=C—CH3  |      →       |CH3—C—CH3||
|            |              |    H    ||
CH ===C———CNOH              CH===C———CNH2
      |                          |
     CH3                        CH3
  Carvossima                 Amidotimolo
```

(1) Gerhardt. A. 48 pag. 234, Riche e Berard. A. 133. pag 54.
(2) Louginine e Lipmann B. 7 pag. 374.
(3) Kekulé e Pott. B. 2. pag 121; Bott. B. 5 pag. 265.

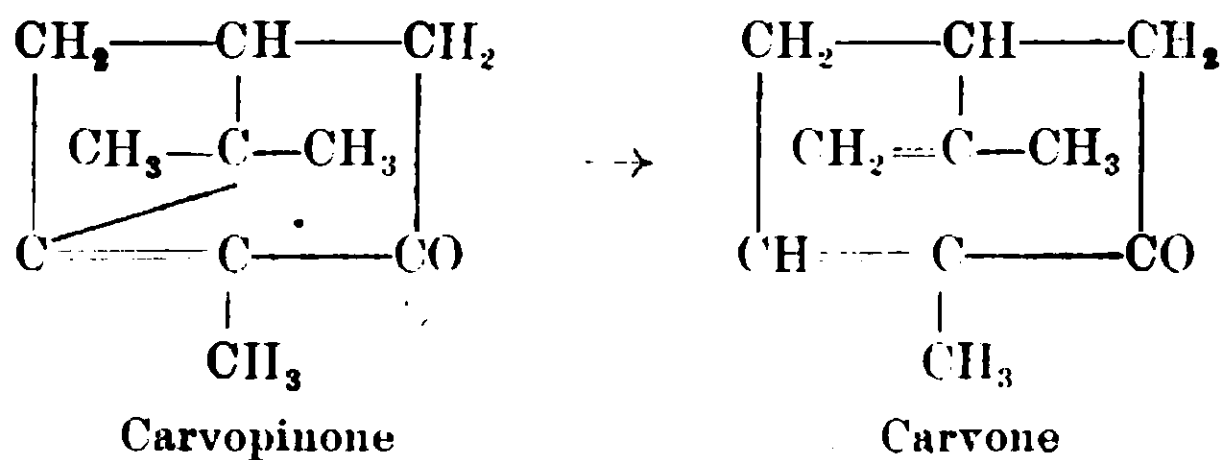
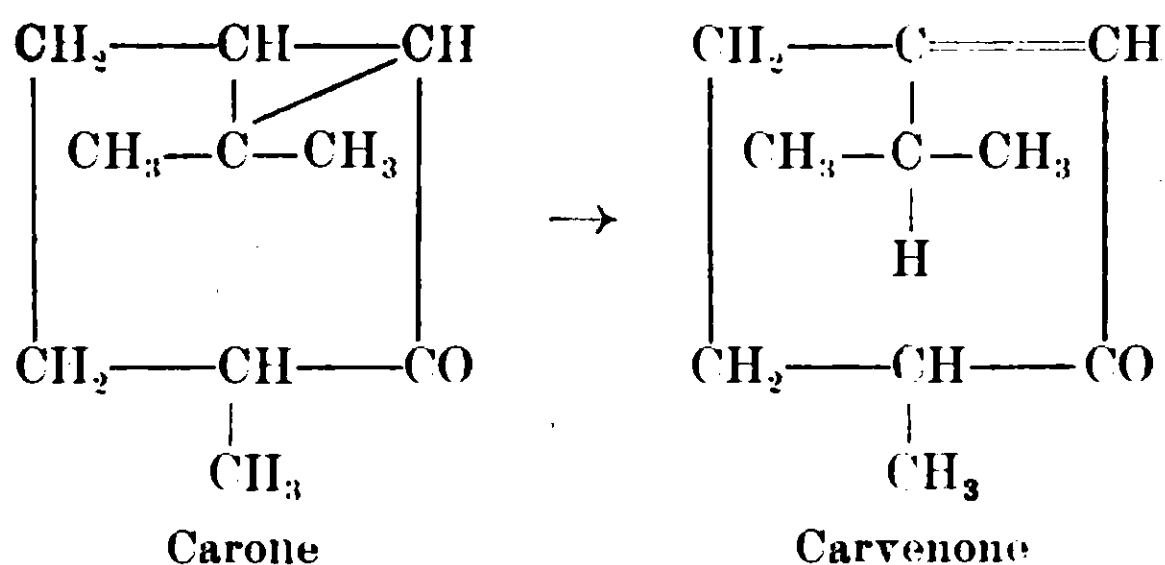
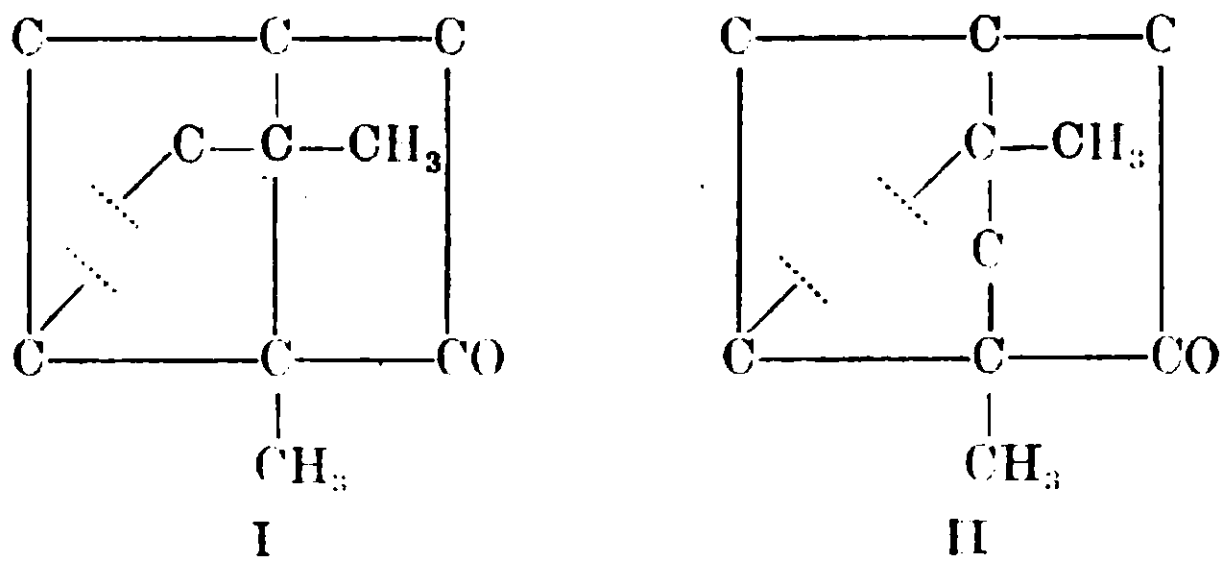
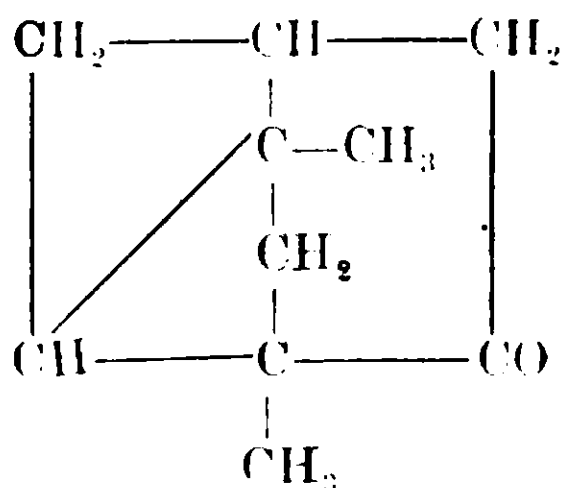
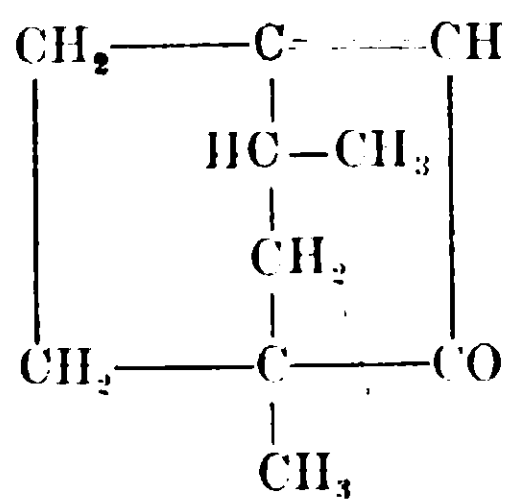
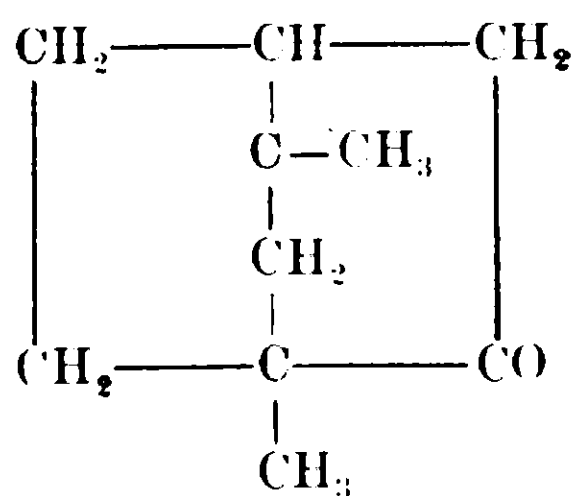
e, con maggior analogia, nell'azione del pentacloruro di fosforo sul carvenone, il quale si trasforma così in 2-clorodiidrocimolo il quale si trasforma poi in 2-clorocimolo [1].

```
CH2——CH——CH2        CH2——C====CH         CH——C=====CH
|     |     |        |    |     |         ‖    |     |
| CH3—CH—CH3|        | CH3—CH—CH3|         ‖CH3—CH—CH3|
|           |        |           |         ‖           |
CH2——CH——CO          CH2——C====CCl        CH——C=====CCl
      |                   |                    |
     CH3                 CH3                  CH3
  Carvenone         2-Clorodiidrocimolo    2-Clorocimolo
```

Da ciò, l'esistenza nella carvoncanfora della seguente serie di atomi di carbonio, già facente parte della molecola del carvone:

```
      CH—CH2
      |    |
   C—C—C   |
      |    |
           |
      |    |
    —C———CO
      |
     CH3
```

Altri fatti permettono di completare la visione dell'edificio molecolare di questo interessante isomero. Per azione dell'acido solforico concentrato in soluzione alcoolica e a freddo, sulla carvoncanfora, come pure nell'ossidazione colla miscela di Beckmann dell'alcool corrispondentele ed, infine, per trattamento dell'ossima con acido solforico diluito, caldo, si origina un isomero di natura chetonica, non saturo, il quale ha un solo doppio legame, facilmente saturabile con idrogeno in presenza di palladio finamente suddiviso, e che per ossidazione, origina notevole quantità di acido levulinico. Questa nuova isomerizzazione, ottenibile in vari modi, dimostra l'esistenza in una molecola capace di trasformarsi siffattamente in simili condizioni, di un aggruppamento piuttosto instabile. E' noto d'altra parte che molti composti idroaromatici, aventi anelli tri o tetrametilenici, si isomerizzano facilmente sotto l'azione degli acidi, ed infatti il carvopinone dà in queste condizioni origine al carvone:

(1) Klage e Kraith B. 32, pag. 2550.

Carvopinone → Carvone

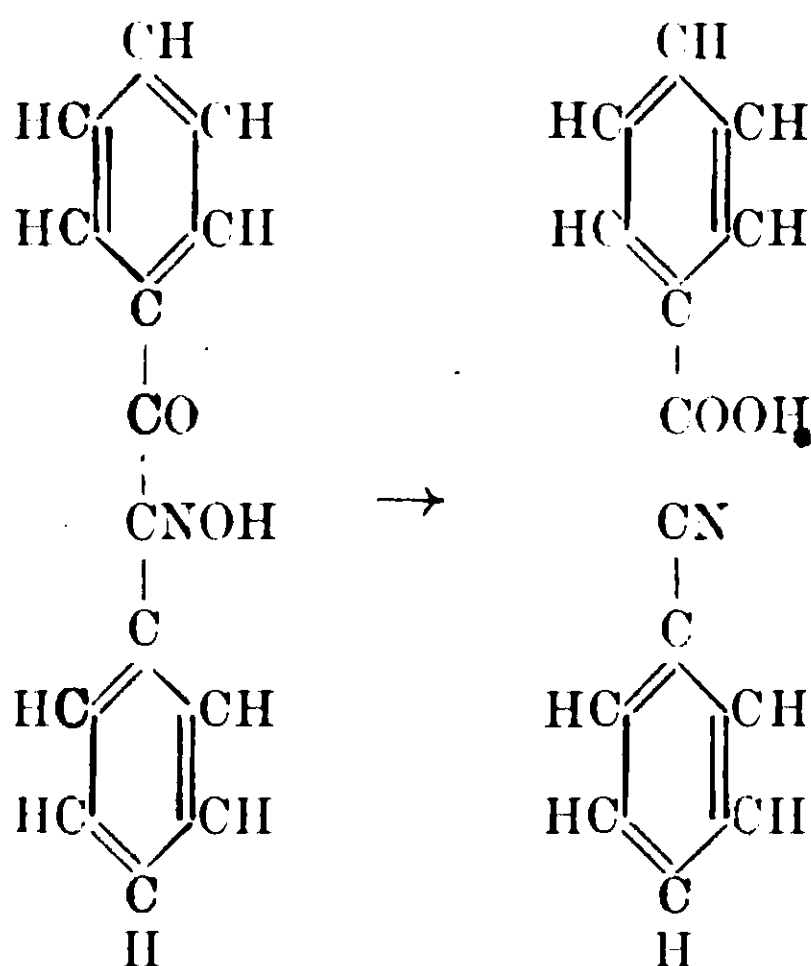
ed il càrone si traforma in carvenone:

```
CH2——CH——CH                 CH2——C=====CH
|     | /   |                 |     |      |
| CH3—C—CH3 |                 | CH3—C—CH3  |
|           |       →         |     |      |
|           |                 |     H      |
|           |                 |            |
CH2——CH——CO                 CH2——CH——CO
      |                             |
     CH3                           CH3
    Carone                      Carvenone
```

Entrambe le formole prevedibili ormai per la carvoncanfora hanno di tali aggruppamenti e la seconda di esse, inoltre, ne presenta uno perfettamente paragonabile a quello del carvopinone, interessante l'atomo centrale del gruppo isopropilico, che è pure in gioco nel caso del carone. Il fatto che l'isomero non saturo dia per ossidazione acido levulinico in quantità notevole, mentre la carvoncanfora, nelle stesse condizioni, non ne produce affatto, porta a concludere che l'apertura dell'anello avvenga in modo da lasciare nella molecola una serie di 5 atomi di carbonio, senza doppi legami o catene laterali, facenti capo al metile già esistente, poichè diversamente non sarebbe probabile la formazione dell'acido levulinico in un processo di blanda ossidazione. Tale aggruppamento si forma appunto quando, nell'isomerizzazione, si rompa il legame che unisce l'atomo di carbonio in posizione 6 all'isopropile. Per le due formole possibili, le conseguenze sarebbero quelle dimostrate dallo schema seguente:

La rottura del nucleo, come ebbi ad esporre, avviene con la formazione di un doppio legame. Per la prima formola, qualsiasi fosse la posizione in cui questo si stabilisce, si dovrebbe avere, per saturazione di questo con due atomi di idrogeno, la formazione della comune canfora, la quale non differirebbe da questo isomero altro che per essere completamente satura. Ammettendo invece, colla seconda formula, che nella molecola in esame, esista il ponte 6-8 facilmente isomerizzabile ed analogo a quelli che hanno la stessa proprietà nel carone e nel carvopinacone, la sua rottura avverrebbe, come sempre in questi casi, con formazione di un doppio legame fra il carbonio terziario più vicino ed uno secondario attiguo a questo e l'isomero differirebbe, nella disposizione degli atomi di carbonio, dalla canfora comune ed avrebbe una serie di atomi di carbonio tale da permettere la facile formazione dell'acido levulinico nell'ossidazione. Da quanto precede, appare probabile che la formula della carvoncanfora sia la seconda

e conseguentemente quella dell'isomero:

dà cui, per idrogenazione, si ottiene un chetone saturo di formula $C_{10}H_{16}O$ diverso dalla canfora, quantunque biciclico.

Riassumendo in uno specchio la genesi della carvoncanfora e dei suoi derivati, avremo:

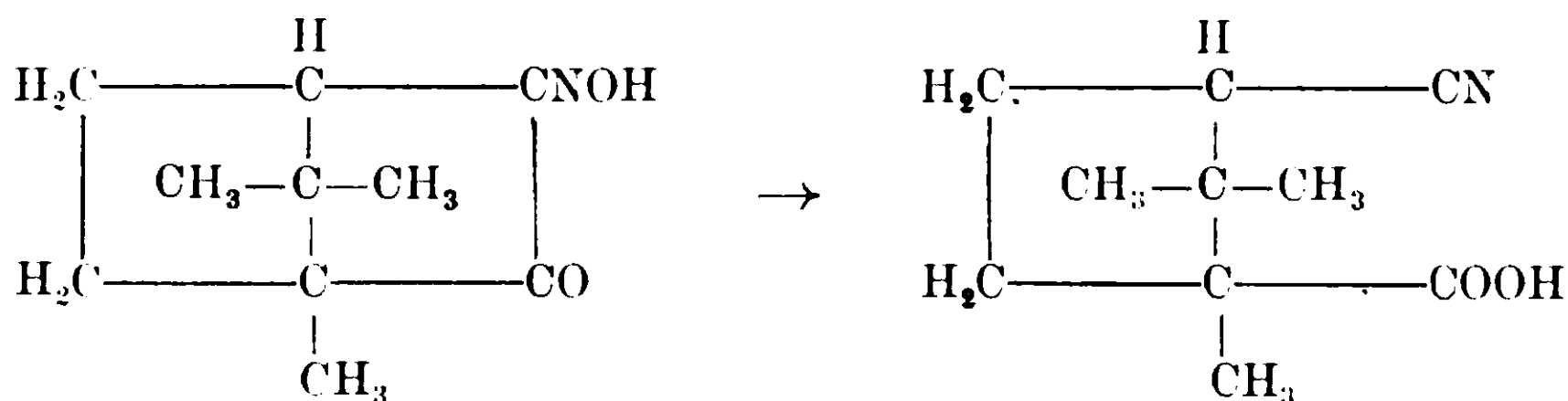
Sulla scomposizione dell'isonitrosocanfora mediante il riscaldamento.

Nota di E. SERNAOIOTTO.

Claisen e Manasse [1] notarono che, quando l'isonitrosocanfora viene riscaldata oltre il suo punto di fusione, essa si decompone in un gas il quale brucia con fiamma bleu e che supposero fosse ossido di carbonio, ed in un olio di odore di forone, in cui si separano dei cristalli solubili in alcali. Essendomi occorso di vedere questa scomposizione, reputai non privo di qualche interesse esaminare il fatto più completamente, tanto più che esso si collegava a ricerche fatte sulla scomposizione delle ossime, riscaldate oltre il punto di fusione [2] ed alle esperienze di Kötz e Wunstorf [3] i quali, fra l'altro, notarono che l'isonitrosocanfora, riscaldata a 240°, si decomponeva, originando il nitrile dell'acido dimetileptilenico ed anidride canforica. Ciò non si accorda con quanto ebbero ad osservare Beckmann e Köster [4] per l'α benzilamina, la quale ha nella sua molecola l'aggruppamento $\equiv C - CO - C . NOH - C \equiv$, che è appunto quello che si trasforma per azione del calore, in comune con la molecola dell'isonitrosocanfora. Questi autori provarono che l'α benzilamina, nel fondere, si decompone in acido benzoico e benzonitrile, la quale cosa avviene per la traslazione dell'ossidrile dal gruppo ossimico al carbonile vicino:

(1) Annalen 274, pag. 77.
(2) Angeli A. L. [5] vol. 21, parte I, pag. 83-84 e vol. 22, parte 1, pag. 735
(3) C. 1913, II 2032. Berichte vol. 33, pag. 2956-2958.
(4) A. Vol. 274, pag. 6.

```
       CH                      CH
   HC╱  ╲CH                HC╱  ╲CH
    ‖    |                  |    ‖
   HC╲  ╱CH                HC╲  ╱CH
       C                       C
       |                       |
       CO                      COOH
       |                       
       CNOH         →          CN
       |                       |
       C                       C
   HC╱  ╲CH                HC╱  ╲CH
    |    ‖                  |    ‖
   HC╲  ╱CH                HC╲  ╱CH
       C                       C
       H                       H
```

Era da ritenersi verosimile che nell'isonitrosocanfora, sottoposta all'azione del calore, sarebbe avvenuta una trasposizione analoga, ciò che venne pienamente confermato dai fatti che osservai e che qui espongo, dai quali risulta che questo composto si isomerizza per la massima parte, se riscaldato fino a decomposizione, nell'α nitrile dell'acido canforico, secondo lo schema seguente:

```
              H                                   H
H2C ────────── C ────────── CNOH      H2C ────────── C ────────── CN
 |             |             |         |             |
 |     CH3 ─── C ─── CH3     |    →    |     CH3 ─── C ─── CH3
 |             |             |         |             |
H2C ────────── C ────────── CO        H2C ────────── C ────────── COOH
               |                                     |
              CH3                                   CH3
```

Grammi 10 di isonitrosocanfora vennero posti in un palloncino, munito di refrigerante a ricadere e parzialmente immerso in un bagno di lega, e riscaldato oltre la temperatura di fusione, la quale è di 153°. Quando il bagno giunse a 206°-7°, il prodotto cominciò a decomporsi rapidamente, con forte sviluppo di un gas di reazione debolmente alcalina e di odore leggermente ammoniacale.

Nel palloncino rimase una sostanza peciosa, di colore giallognolo, la quale venne sottoposta a distillazione con vapore d'acqua, con che si separò una porzione oleosa, volatile, leggermente colorata in giallo. Questa venne estratta con etere e fatta reagire a lungo con

eguali pesi di cloridrato di semicarbazide e di acetato potassico in soluzione acetica, senza che si formasse altro che una piccola quantità di composto cristallino. La parte non combinatasi con la semicarbazide, venne ripresa col vapore d'acqua, indi estratta con etere e distillata a pressione ordinaria. Essa bolliva quasi tutta a 198°-200°. Analizzata, diede: Sostanza gr. 0,1462 ; CO_2 gr. 0,4256 ; H_2O gr. 0,1324.

In 100 parti ; C . 79,39 ; H . 10,13.

Calcolato per $C_{10}H_{16}$: C . 79,00 ; H . 10,40.

Fatta reagire con l'idrossilamina, vi si combinò in parte, con formazione di un olio verdognolo, il quale si scioglieva negli alcali sviluppando una intensa colorazione rosso-porpora, la quale spariva per acidificazione. Questa parte volatile era quindi di natura chetonica od aldeidica, ma di costituzione non ancora chiarita.

La pece cha rimase dopo la distillazione col vapor d'acqua del prodotto di scomposizione dell'isonitrosocanfora, e che ne rappresenta quasi la totalità, era solubile, a caldo, in acqua, con reazione fortemente acida. Dalla soluzione acquosa, decolorata per trattamento con carbone animale, si separò una parte solida la quale, cristallizzata ripetutamente, si presenta in lunghi aghi, fondenti a 151°, e di formula $C_{10}H_{15}O_2N$. Infatti, analizzati, diedero:

Sost. mgr. 4,754 ; CO_2 mgr. 11,65 ; H_2O mgr. 3,64.

Sost. mgr. 2,344 ; N (a 17° e 754 mm.) cmc. 0.152.

In 100 parti : C . 66,26 ; H . 8,56 ; N . 7,85.

Calcolato per $C_{10}H_{15}O_2N$: C . 66,25 ; H . 8,34 ; N . 7,71.

La composizione centesimale e le proprietà di questo composto lo identificano con l'α nitrile dell'acido canforico.

Bologna. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Ottobre 1917.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Magnetochimica.

Applicazioni alla Chimica Analitica.

Nota II. di A. QUARTAROLI.

In una prima nota sulle applicazioni analitiche della suscettività magnetica delle soluzioni [1] ho cercato di dimostrare l'opportunità di utilizzare la misura di detta costante fisica per determinare le quantità di certi sali magnetici presenti in una soluzione.

La precisione che si raggiunge applicando opportuni procedimenti non è inferiore a quella dei migliori metodi gravimetrici e la rapidità dell'operazione uguaglia e talora supera quella degli stessi metodi volumetrici.

Il metodo da me proposto nella nota sopra citata, consiste nel diluire la soluzione in esame del sale magnetico fino ad ottenere l'inattività magnetica (il così detto *punto nullo*), ciò che avviene quando la somma algebrica del prodotto della suscettività specifica del sale per la concentrazione di questo e del prodotto della suscettività (negativa) dell'acqua per la concentrazione dell'acqua stessa è uguale a zero. In tale caso la soluzione contiene una quantità determinata e nota dell'elemento magnetico, pressochè indipendente dall'anione e dalle altre sostanze non paramagnetiche disciolte: quindi tenendo conto dell'acqua aggiunta a un determinato volume di soluzione per conseguire l'inattività, si può risalire al titolo della soluzione primitiva.

L'inattività può constatarsi o coi manometro di Quincke o con l'apparecchio apposito da me proposto e descritto nella suddetta nota.

Recentemente, nell'analisi di alcuni minerali di ferro e scorie, ho largamente e con buon esito, adoperata, oltre al suddetto metodo, un procedimento speciale il quale presenta sul primo il vantaggio di potersi effettuare anche con campi magnetici non eccezionalmente intensi, non richiede altri apparecchi speciali all'infuori del magnete e può applicarsi direttamente anche a soluzioni più diluite delle inattive. Ciò può rendere più accessibile a qualunque labora-

[1] Gazzetta Ch. It., XLI, (1915), Parte II, pag. 406.

torio l'impiego di questi metodi d'analisi applicabili a vari e importanti elementi come ferro, cromo, manganese, nichel, cobalto e ad alcuni elementi rari.

Descrivendo anzitutto il procedimento seguito per i sali del più importante di questi elementi, il ferro, poco dovremo aggiungere per gli altri.

Determinazione del ferro. — È noto che per la determinazione del ferro esistono metodi ponderali che richiedono un certo tempo, specie se si devono fare delle separazioni come avviene p. es. se è presente Al, PO_4, SiO_2 ecc. Relativamente ai metodi volumetrici v'è da osservare che il più delle volte l'analisi verte su mescolanze di sali ferròsi e ferrici. Ora adottando i metodi fondati sulla completa riduzione a sali ferrosi, si nota anzitutto che il processo di riduzione non è rapido e va condotto con cautele speciali: la preparazione poi della soluzione di permanganato (la quale poi va controllata a intervalli di tempo non lunghi) è operazione analitica assai delicata. Il metodo al cloruro stannoso, applicabile ai sali ferrici, è il più rapido e conveniente, specie per analisi industriali, ma non è consigliabile se deve essere preceduto dall'ossidazione di una rilevante quantità di sali ferrosi.

La titolazione dell'eccesso di cloruro staunoso, proposta da Fresenius, presenta qualche difficoltà e cosi pure la conservazione della soluzione di cloruro stannoso, nonostante le precauzioni suggerite.

Nella nota sopracitata avevo già accennato alla possibilità di utilizzare, nel caso di soluzioni diluite, un metodo qualitativo per la ricerca della suscettività, opportunamente modificato in modo da permettere di trovare, in modo approssimativo, il titolo della soluzione stessa. Riprendendo tale idea ho studiato la possibilità di applicare detto metodo in qualunque caso e del risultato di tali ricerche mi occuperò appunto in questa nota.

Anzitutto ricorderò brevemente in che cosa consiste il suddetto metodo qualitativo il quale consente, come ebbi a dimostrare eseguendo l'esperienza stessa a una seduta della Società di Fisica [1], di

[1] Rend. Società Fisica, 1914. Per maggiori particolari V. Nuovo Cimento, 1914 (Marzo).

constatare la suscettività magnetica del cloruro manganoso e del cloruro ferrico sciolti nella proporzione di una parte di sale in 1 milione di parti di acqua, nel mentre p. es. col metodo Quincke non si riesce a constatare cou sicurezza la presenza di detti sali in una soluzione all'uno per diecimila, perchè in questo caso la differenza fra l'abbassamento nel tubo ad U e quello della soluzione, non supera 2 o 3 μ in un campo intensissimo.

Tale ricerca qualitativa viene eseguita nel modo seguente:

Fra i due poli di un'elettrocalamita aventi la forma indicata dalla Fig. 1

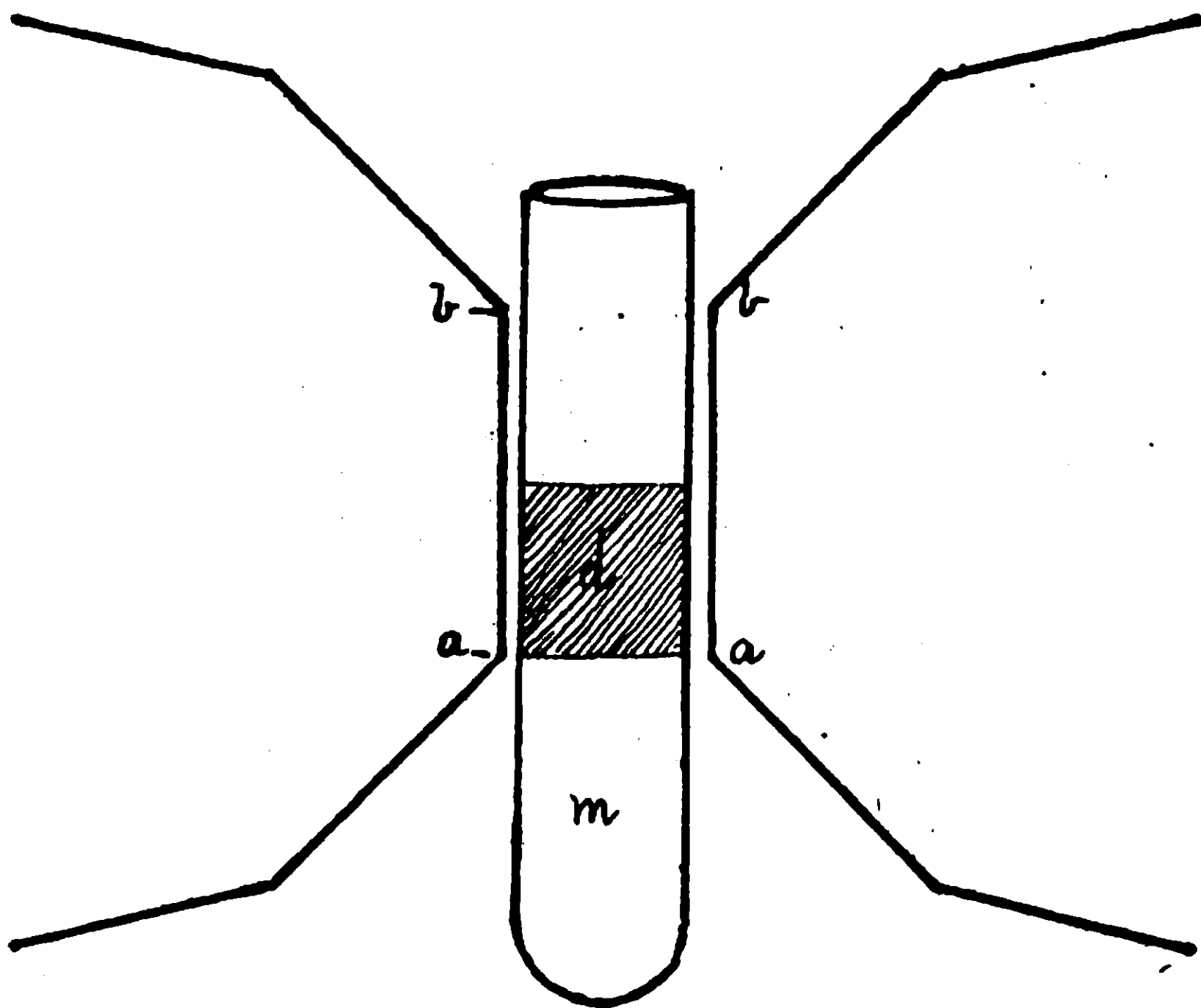



Fig. 1.

(cioè a tronco di cono colle generatrici a 45° circa colla base: le faccie terminali sono cerchi del diametro di circa 2,5 cm.) si dispone un tubetto del diametro interno di circa 8 mm. (p. es. uno di quelli che s'adoperano per saggi per via secca): i poli sono avvicinati in modo da lasciare passare appena il tubo, sì da realizzare per

una determinata intensità di corrente, un campo più intenso che è possibile.

Riempiendo il tubo fino all'altezza del bordo inferiore dei poli con una soluzione *M* magnetica e sovrapponendovi dell'acqua colorata d lasciata effluire con precauzione da un tubo affilato aderente alla parete, fino all'altezza dell'asse dei poli, quando si eccita il magnete si ha l'incurvamento indicato nella fig. 3 o la formazione di una bolla strozzata come nella fig. 2 o addirittura staccata come nella fig. 4 a seconda dell'intensità del campo e della suscettività della soluzione.

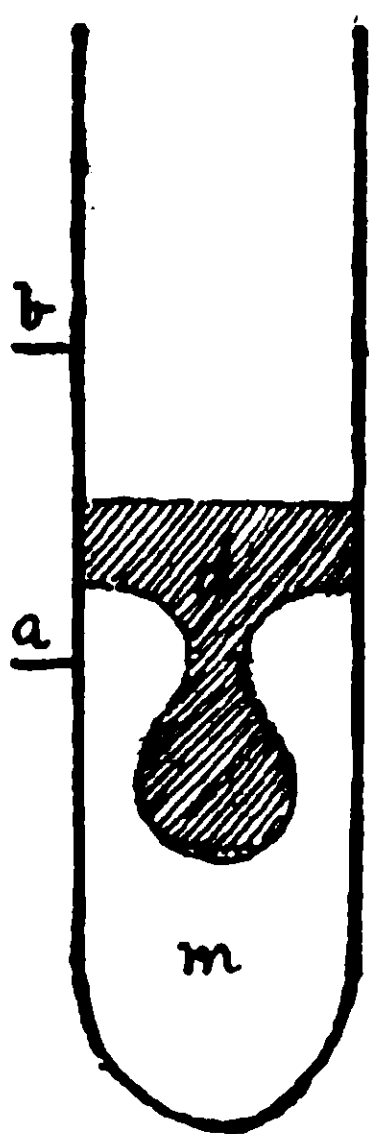
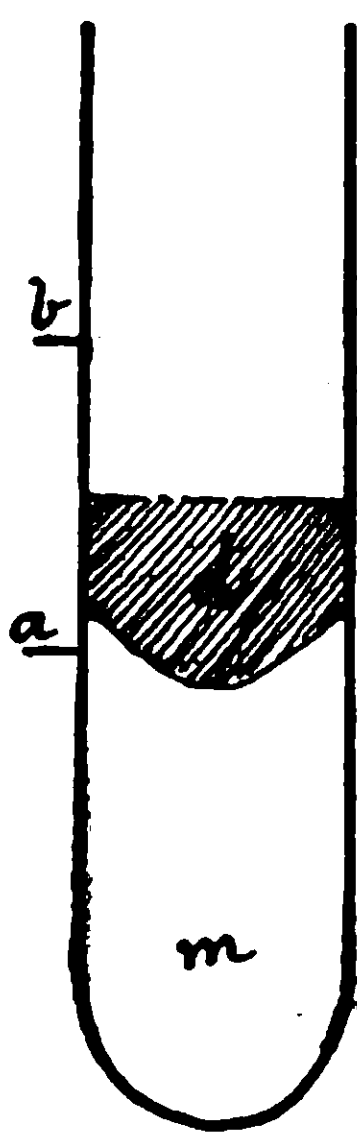
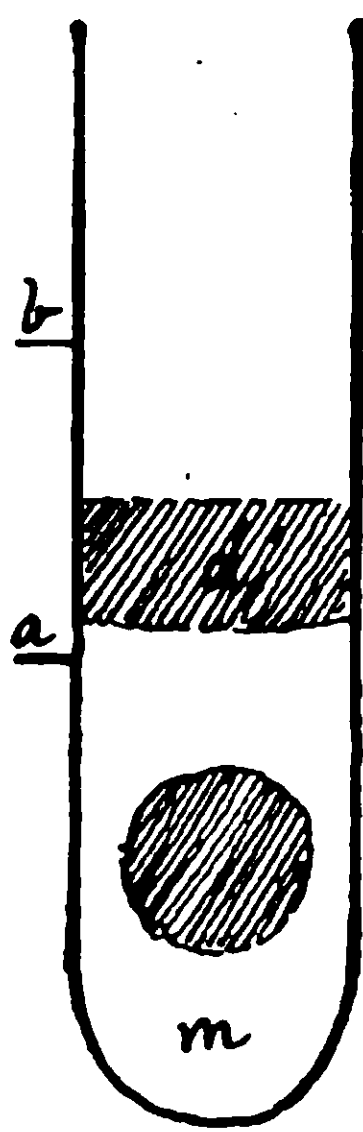



Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

L'esperienza riesce anche se la soluzione *d* è paramagnetica ma meno della soluzione *m*: onde possiamo dire che ciò che determina il fenomeno è la differenza fra la suscettività del liquido m e quella del liquido d. In accordo a ciò l'esperienza riesce anche se le 2 soluzioni sono diamagnetiche ma quella indicata con *m* lo sia di meno di quella indicata con *d*.

Poichè il fenomeno è ben visibile anche con una soluzione diluitissima di un sale magnetico alla quale venga sovrapposta dell'acqua, era da presumersi che si verificasse anche per due soluzioni dello

stesso sale magnetico, aventi una differenza piccolissima nella concentrazione. Ciò appunto ho voluto verificare.

All'uopo, preso un determinato volume di una soluzione di cloruro ferrico di composizione ben conosciuta, la diluivo gradatamente, in esperienze successive, con quantità decrescenti di acqua finchè la soluzione così diluita, sovrapposta alla prima, continuava a dare un incurvamento piccolo, ma sicuramente percettibile della superficie di separazione, facendo l'esperienza sopra descritta. É da avvertire che quando la differenza di concentrazione comincia a divenire piccola, l'incurvamento si produce lentamente onde è bene fare agire l'elettrocalamita almeno per un minuto e osservare anche. come controllo all'esperienza, lo sparire dell'incurvamento quando s'interrompe la corrente.

Come avevo previsto, per notare il fenomeno, basta una differenza assai lieve nella concentrazione.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tavola seguente. Nella prima colonna è riportato il peso dell'elemento *(ferro)* per 100 cc. delle soluzioni di cloruro ferrico sperimentate e nelle colonne contrassegnate con a, b, c la concentrazione delle soluzioni stesse diluite di quanto basta per osservare il fenomeno in campi rispettivamente di 5,000, 12,000, 30,000 gauss.

Fe ‰	a	b	c
5,190	5,158	5,176	5,181
2,076	2,050	2,070	2,073
0,798	0,770	0,794	0,795
0,322	0,288	0,318	0,320
0,129	—	0,126	0,127
0,0515	—	0,0500	0,0504
0,0200	—	—	0,0184

Riferendoci p. es., alle cifre della prima colonna si vede che con un campo realizzabile con una comune elettrocalamita si differenziano, fino a concentrazioni anche inferiori a 1 $^0I_{00}$, delle soluzioni le quali differiscono nel titolo di una quantità che non supera il limite d'errore in un analisi ponderale accurata. Con campi d'intensità maggiore p. es. di 12,000 gauss, realizzabili tuttavia con un'elettrocalamita di non eccezionale portata, la sensibilità naturalmente aumenta e può spingersi il confronto e l'esame a soluzioni assai diluite (p. es. all'acque minerali ferruginose) per le quali l'analisi gravimetrica dovrebbe essere preceduta dalla concentrazione di un notevole volume di soluzione. Naturalmente risultati anche superiori si ottengono col campi più intensi realizzati col potente elettromagnete da me usato nelle esperienze.

Ora è facile comprendere come si possano sfruttare a scopo analitico i fenomeni sopra descritti.

Si prepara una soluzione di cloruro ferrico di opportuna concentrazione (p. es. al 3 $^0I_0$ riferendo a Fe), addizionata di una quantità di acido cloridrico sufficiente per impedire l'idrolisi anche a notevole diluizione.

Si prende quindi una porzione determinata della soluzione da analizzare, si fa bollire qualche minuto dopo aver aggiunto qualche goccia di acido nitrico (poichè la suscettività dei sali ferrosi è inferiore) ; contemporaneamente, se è necessario avere dati molto precisi è bene aggiungere quanto basta di cloruro di bario per sostituire all'anione SO_4 eventualmente presente, l'anione Cl. Infatti il solfato ferrico ha una suscettività magnetica, almeno per certe concentrazioni, un po' superiore a quella del cloruro. Si porta a volume e sul liquido filtrato o decantato si procede all'esame magnetico. All'uopo, messo in una buretta graduata della soluzione campione e in un altra dell'acqua (per poter procedere con maggior rapidità nelle diluizioni uccessive), si prende una certa quantità della prima (p. es. 10 cc.), poi si fa cadere dalla seconda una certa quantità d'acqua, con tentativi ripetuti, fino ad ottenere una soluzione che magneticamente, col metodo sopra detto, non manifesti che una differenza minima con quella da analizzare.

Quest'ultima viene collocata nella parte inferiore del tubo (occupando quella regione che nella fig. 1 viene indicata con m); quella

a titolo noto che serve pel confronto al di sopra cioè nella zona indicata con d. Ciò si ottiene come s'è detto facendola effluire con precauzione da un tubo affilato a un'estremità tenuto aderente alla parete.

Quando la soluzione sovrapposta contiene a una maggior concentrazione il sale magnetico (anche in tal caso può restare sopra l'altra per la presenza di maggior quantità di acido o di altre sostanze aumentanti la densità) si forma un incurvamento rivolto verso l'alto: quando è meno si ha una bolla come nella fig. 4 o 2 se la differenza è notevole, una curvatura come nella fig. 3 ma meno accentuata e che si forma lentamente (è bene come s'è detto fare agire il magnete almeno per 1 minuto) se la differenza è assai piccola. È bene prendere in considerazione la diluizione che si ha a questo punto (cioè quando si ha la più piccola curvatura rivolta verso il basso sicuramente accertabile) piuttosto che quella corrispondente alla mancanza di qualsiasi modificazione della superficie piana di separazione. Infatti per la formazione della curvatura rivolta verso l'alto occorre che la concentrazione del sale magnetico alla parte superiore superi quella della soluzione inferiore di quantità molto più notevoli di quelle indicate nella tavola sopra riportata, risguardante il caso contrario.

Il numero dei tentativi da fare è relativamente piccolo se si procede nelle diluizioni successive della soluzione campione con un certo ordine sistematico analogo a quello usato quando si mettono i pesi in una bilancia fino a equilibrio. E come in questo caso il rapido squilibrio permette di tralasciare alcuni dei tentativi da farsi secondo la regola prestabilita, così il formarsi di bolle allungate o staccate come nella fig. 2 e 4, indicanti grandi differenze di concentrazione, permette di tralasciare alcuni tentativi. In conclusione in 15 minuti al massimo si raggiunge lo scopo e anche in meno, se trattasi di soluzione della di cui composizione si abbia in precedenza una conoscenza approssimativa. È da notare che a parità di concentrazione del sale magnetico la soluzione da esaminare è più densa in generale di quella che serve pel confronto, sia per maggior eccesso di acido, sia perchè contiene in generale altre sostanze. Quindi se nei primi tentativi si osserva che la soluzione a titolo noto che si cerca sovrapporre discende in fondo, si può senz'altro procedere a maggiori diluizioni.

Siccome per ogni tentativo occorrono al massimo 2 c.c. della soluzione in esame, la determinazione è possibile anche disponendo di poco liquido. Molte volte la superficie di separazione è resa visibile dal fenomeno della rifrazione, ma in generale è bene di stabilire una differenza di colorazione aggiungendo, quando si preparano le soluzioni pei confronti successivi qualche sostanza colorante opportunamente scelta: possono servire anche gli ordinari indicatori, sciolti nell'acqua stessa che serve per la diluizione.

Determinazione del ferro in presenza di manganese o di cromo. — Mentre, come s'è detto, non nuoce la presenza di alluminio, acido fosforico, ecc., alle determinazione del ferro, in soluzione acida, col metodo sopra descritto, invece è facile prevedere che la presenza di sali di manganese e di cromo (notevolmente magnetici, specie i primi), limitandoci agli elementi che più frequentemente accompagnano il ferro, impedisce la determinazione stessa. In questo caso si può procedere con artifici dei quali nella nota precedente a questa, relativa al metodo del *punto nullo* s'è riportato qualche esempio. Osserveremo che nell'analisi dei minerali o in generale dei materiali ferriferi è facile siano presenti quantità di manganese il più delle volte assai piccole, talora però considerevoli. In generale anzi la determinazione di questo elemento è richiesta, potendo esso influire notevolmente sulla proprietà del ferro. Questa determinazione, quando il manganese è presente in piccola quantità (ciò che può essere rilevato con un saggio qualitativo) si fa con rapidità con metodi colorimetrici. In tal caso si può, senza errore sensibile, sottrarre la percentuale di manganese trovata dalla quantità di ferro determinata per via magnetica, data la piccola differenza di peso atomico dei due elementi e della suscettività dei rispettivi sali.

Se il manganese fosse presente in quantità notevoli allora si potrebbe approfittare del fatto che colla trasformazione dei sali di manganese in acido permanganico (trasformazione effettuabile per via umida) viene pressochè a cessare la suscettività per parte del manganese e quindi può determinarsi magneticamente un altro elemento paramagnetico presente sia esso ferro, nichel o cobalto. D'altra parte la variazione di suscettività dopo tale trasfermazione permette anche la determinazione indiretta del manganese.

Un artifizio analogo si potrebbe impiegare quando il ferro fosse accompagnato da cromo; infatti col metodo Pawolleck si può del pari trasformare per via umida i sali del cromo in cromati i quali sono trascurabilmente magnetici.

Determinazione del cloro, manganese, nichel e cobalto. — Sulla determinazione di questi elementi nella forma trivalente pel cromo e bivalente per gli altri non vi è molto da aggiungere dopo ciò che è stato esposto pel ferro, tranne per ciò che riguarda i limiti di diluizione entro i quali è applicabile con sicurezza il metodo:

Col cromo e col nichel i cui sali sono meno magnetici di quelli di ferro è bene che la concentrazione della soluzione da esaminarsi non sia inferiore a 0,5 per mille (riferendo all'elemento) o a 0.1 per mille in un campo di grandissima intensità.

Pei sali di cobalto possiamo arrivare quasi alla diluizione dei sali ferrici.

Pei sali manganosi la sensibilità è anche maggiore com'è provato dalla tavola seguente, la quale si riferisce a una soluzione di solfato manganoso.

Le indicazioni hanno lo stesso significato di quelle della tavola relativa ai sali ferrici:

Mn ‰	a	b	c
1,020	1.014	1,016	1,017
0,510	0,498	0,501	0,503
0,205	0,188	0,191	0,198
0,082	—	0,079	0,080
0,0328	—	0,030	0,031
0,0131	—	—	0,0125

I sali di rame sono troppo poco magnetici per potere ottenere risultati esatti e più utilmente può impiegarsi il metodo per deter-

minare le quantità di sali di ferro contenute nei solfati di rame commerciali, i quali per questa impurità in generale sono più magnetici dei solfati di rame puri.

Applicazioni alla volumetria del permanganato di potassio. — Il procedimento proposto in questa nota, presenta, su quello fondato sulla diluizione fino a inattività, anche il vantaggio di potere operare sopra soluzioni molto diluite, senza la necessità di doverle concentrare al di sopra della concentrazione d'inattività.

Ciò allarga grandemente l'applicazione pratica di questi metodi. Poichè essi possono estendersi, per via indiretta, anche a vari metalli non magnetici, potendo in certi casi sostituire, aiutare, integrare tutta la volumetria fondata sull'uso del permanganato di potassio, il quale, quasi trascurabilmente magnetico per se stesso, quando viene trasformato in sale manganoso, viene ad apportare colla sua trasformazione, un forte contributo alla suscettività della soluzione.

Anzitutto il metodo può servire a preparare con estrema facilità una soluzione titolata di permangauato potassico, senza ricorrere ai non facili metodi proposti da vari AA. Una soluzione ventinormale contiene gr. 2,75 di manganese per litro; una centinormale gr. 0,55. Trasformando il permanganato in sale manganoso, la suscettività sarà più che sufficente per analizzare col metodo magnetico la prima soluzione con un campo di 5000 gaus; la seconda con un campo di 10000 a 12000 gaus. Con approssimazione si potrebbe analizzare anche una soluzione all'incirca millinormale facendo uso di campi più intensi.

Per tali determinazioni si può prendere un recipiente tarato colla graduazione nel collo a 100 cc. e 110 cc.: riempire fino a 100 cc. colla soluzione di permanganato (preparata con un peso un po' maggiore) aggiungere qualche goccia di acido solforico e quanto basta di acido ossalico in polvere. Si scalda moderatamente fino a decolorazione, poi a freddo si porta a 110 cc. Poi si prepara una soluzione titolata di solfato manganoso una al 5 $^0|_{00}$ sciogliendo questo sale, portato allo stato di grande purezza in acqua, evaporando 25 cc. di questa soluzione in capsula di platino e pesando il residuo arroventato. Tale soluzione poi, opportunamente diluita a tentativi, serve per i confronti magnetici.

Una soluzione di gr. 2,73 di manganese per litro, sovrapposta a una con gr. 2,75 origina nettamente la curvatura subita; una

soluzione con gr. 0,52 o 0,54 (per litro) in campi risp. di 12000 e 30000 ganss, sopra una con gr. 0,55, produce in modo non dubbio il fenomeno che serve a differenziarle.

Dunque in tal modo si può preparare con grande precisione una soluzione titolata di permanganato potassico e data la rapidità dell'operazione limitarsi a preparare quanto basta per le determinazioni in corso, senza curarsi di conservarla a luugo e quindi doverla ogni tanto ricontrollarla. Si conserva invece la soluzione a titolo noto di solfato manganoso che è inalterabile e può servire a preparare altre soluzioni di permanganato.

Non solo, ma in molti casi si potrà trovare conveniente, quando la titolazione è basata sulla trasformazione in sale manganoso, di aggiungere senz'altro a una porzione della soluzione da esaminare una soluzione non titolata di permanganato (preparata al momento con acqua distillata su permanganato) in lieve eccesso e poi determinare magneticamente la quantità di sale manganoso prodotto, mediante la soluzione titolata di solfato manganoso. L'eccesso di permanganato, per la piccolissima suscettività di questo sale (circa 100 volte minore di quella dei sali manganosi) non nuoce. Questo procedimento è consigliabile in quei casi in cui è difficile cogliere un cambiamento ben netto di colore, o che siano presenti sali colorati, ovvero che la reazione procede lentamente. In tal caso un eccesso di permanganato può accelerarla e renderla più completa, senza che sia necessario poi determinare detto eccesso ciò che non è sempre scevro di inconvenienti.

Volumetria col bicromato potassico — Miscela di sali dell'acido cromico e cromati. — Per la preparazione della soluzione di bicromato potrebbe ripetersi quanto s'è detto per quella di permanganato. Il bicromato è trascurabilmente magnetico: riducendolo a sale cromico (magnetico) si può, applicando il solito metodo determinare la quantità di cromo. In questo caso però non v'è un rilevante vantaggio come pel permanganato, data la possibilità di preparare direttamente per pesata una soluzione titolata di bicromato, sale che può essere facilmente purificato.

In certi casi però, analoghi a quelli accennati a proposito del permanganato potassico, si può trovare conveniente di adoperare il bicromato potassico in eccesso e determinare direttamente, col metodo magnetico la quantità di sale cromico formatosi nella reazione.

Inoltre in miscele di sali cromati e sali cromici si possono determinare direttamente questi ultimi e poi indirettamente gli altri. riducendo tutto alla forma cromica e ripetendo la determinazione magnetica di confronto con soluzioni a titolo noto di sale cromico.

Applicazioni all'analisi delle soluzioni contenenti ferrocianuri, ferricianuri, solfocianuri, e sostanze organiche. — Per la *determinazione dei ferricianuri* è noto che si applica in generale il metodo di Haën al permanganato, per quanto esso presenti vari inconvenienti fra i quali noteremo i seguenti:

1º la precipitazione di ferrocianuro doppio di potassio e di manganese la quale può essere impedita solo operando in soluzione diluitissima e fortemente acida: ciò che d'altra parte è causa d'inconvenienti;

2º) la difficoltà di eliminare i cloruri eventualmente presenti senza alterare il ferrocianuro, mentre d'altra parte essi rappresentano una causa d'errore nelle determinazioni con permanganato.

3º) la impossibilità di seguire il metodo in presenza di solfocianuri e sostanze organiche, caso questo che si presenta frequentemente nell'analisi dei prussiati e ha dato luogo alla proposta di metodi assai laboriosi.

I *ferricianuri* poi si possono ridurre con vari metodi a ferrocianuri sui quali si applica il procedimento sopra detto: permangono quindi, anche per l'analisi di questi sali le difficoltà anzidette. Però i ferricianuri si possono determinare, con buoni risultati, iodometricamente facendoli reagire coll'ioduro di potassio in presenza di solfato di zinco; d'altra parte non v'è un metodo soddisfacente per trasformare i ferrocianuri in ferricianuri in modo da ottenere una soluzione che si presti a detta soluzione iodometrica.

Se sono presenti contemporaneamente ferrocianuri e ferricianuri ed è necessario di dosare separatamente gli uni e gli altri, il Meklenburg [1] consiglia di determinare i primi con permanganato, i secondi con ioduro potassico e solfato di zinco. Tutto ciò escludendo ben inteso la presenza di solfocianuri e di sostanze organiche.

Ora noi possiamo dare una facile soluzione di queste complicate questioni analitiche coll'aiuto dei procedimenti basati sul comportamento

[1] Zeit. f. An. Ch.. 67 322 (1910).

magnetico. Osserviamo anzitutto che i ferrocianuri sono diamagnetici e non alterano in modo sensibile il comportamento magnetico dell'acqua entro la quale sono disciolti: i ferricianuri sono discretamente magnetici e se non col metodo dell'inattività, si possono facilmente determinare col più sensibile metodo proposto in questa nota. Basta che il ferro sia in proporzione non inferiore a 0,5 % (corrispondente a circa 3 ‰ di ferricianuro potassico) perchè si possa fare la determinazione differenziale mediante una soluzione (preferibilmente preparata al momento) di ferricianuro potassico a titolo noto, ottenuta per pesata con sale purissimo secco. Le soluzioni ottenute da questa per diluizione e che servono nelle prove successive possono al momento dell'esperienze essere colorate senza inconvenienti agitandole con un cristallino di permanganato a meno che la soluzione in esame abbia già una colorazione diversa.

Il ferrocianuro eventualmente presente non ha azione alcuna. Se si vuol determinare anche questo, si aggiunge alla soluzione acqua di bromo in lieve eccesso, in modo che la soluzione stessa odori di bromo e si porta a volume. In tal modo ii ferrocianuro si trasforma completamente in ferricianuro (senza che l'eccesso di bromo danneggi la determinazione magnetica, come avverrebbe per quella iodometrica) : eseguita la solita determinazione la quantità di ferrocianuro si deduce per differenza. E' preferibile il bromo al cloro perchè un eccesso di quest'ultimo anche a freddo tende a trasformare il ferricianuro in prussiato verde.

Operando in tal modo la *eventuale presenza di cloruri* (e quindi di acido cloridrico se si acidula fortemente con acido solforico com'è necessario per la determinazione di permanganato) non danneggia affatto: la *presenza di sostanze organiche* (come avviene p. es. nei bagni di tintura contenenti ferrocianuro potassico) non cambia per nulla i risultati e così non v'è necessità di ricorrere al complicato procedimento proposto all'uopo da Reineck ; la presenza di *solfocianuri* (i quali si trovano p. es. nella liscivia grezza nella fabbricazione dei prussiati) pure non altera i risultati e rende inutile di procedere col metodo al solfato di rame proposto da Bohling. Anzi se è necessario determinare anche le quantità di solfocianuri non v'è bisogno di ossidare una porzione del liquido per ebollizione con acido nitrico. Basta prendere una parte del liquido ottenuto addizionando bromo in eccesso come

s'è detto sopra: in questa soluzione si trova lo solfo trasformato integralmente in acido solforico.

E' necessario solo avvertire che la precipitazione col cloruro di bario va fatta a caldo, ma evitando che la soluzione bolla perchè in tali condizioni l'eccesso di bromo, specie se notevole, attaccherebbe lentamente il ferricianuro precipitando in parte dei cianuri complessi azzurri.

Meglio ancora è di aggiungere in precedenza alla soluzione qualche goccia di una soluzione di ferrocianuro: in tal modo s'elimina l'eccesso di bromo e si può procedere senza la suddetta cautela.

L'insieme delle esperienze riferite in questa nota e nella precedente e molte altre applicazioni dirette o indirette che si potrebbero ideare in molteplici casi, non solo per composti di elementi magnetici, ma anche non magnetici (come s'è accennato a proposito della volumetria con permanganato e bicromato potassico) mostrano che l'applicabilità di questi metodi alla chimica analitica può essere di importanza ed estensione non minore di altri metodi chimico-fisici di analisi, come p. es. degli elettrolitici. L'esecuzione è molto più facile e meno variata che per questi ultimi e l'unico apparecchio necessario è un elettromagnete di media portata.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico, 14 dicembre 1917.

Sul significato della suscettività magnetica delle soluzioni. Lo stato nucleare nelle soluzioni.

Nota I di A. QUARTAROLI.

In una mia recente nota [1] ho esposto alcune considerazioni contro l'applicabilità della teoria del magnetone di Weiss, agli elementi magnetici in soluzione. Oltre ad alcune obiezioni relative alla valutazione degli errori di esperienza in queste ricerche (nelle quali all'estrema accuratezza della misura della suscettività, non corrisponde sempre altrettanta sicurezza riguardo alla qualità dei sali impiegati e alla determinazione gravimetrica del titolo delle soluzioni), oltre alle eccezioni molto più numerose dei casi che confermerebbero la regola, io esponevo anzitutto un'obiezione sul modo del tutto arbitrario col quale viene stabilito il così detto valore limite della suscettività molecolare ad una certa diluizione alla quale si ha n approssimativamente intero, senza che nulla autorizzi a credere che la lenta diminuzione che in generale continua quasi regolarmente colla diluizione, si arresti a quel punto.

Per il solo nichel forse la teoria sarebbe confermata, per quanto in campi deboli siasi riscontrato anche per i sali di questo elemento una diminuzione della suscettività molecolare [2], ma evidentemente ciò non costituisce una prova più che il peso atomico intero di qualche elemento non costituisca una prova dell'ipotesi di Prout.

Inoltre supponendo anche che in un intervallo considerevole si avessero valori interi per molti sali magnetici, ciò non potrebbe costituire che un fatto casuale. Infatti la maggior parte delle soluzioni di sali magnetici studiate dagli AA. non erano più diluite di soluzioni ventinormali; solo Cabrera e Moles, i quali del resto trovarono dati non del tutto favorevoli alla teoria, spinsero oltre la diluizione senza per altro arrivare a soluzioni centinormali. Ora neppure queste ultime (e quindi a più forte ragione le altre) contengono, come feci notare (loc. cit.) dei sali completamente dissociati : onde abbiamo in soluzione, invece che una sostanza unica, un miscuglio di *ioni* e di *molecole indissociate*.

(1) Gazz, chim. ital., 1916, I, 371.
(2) Philipp, Rostocker Diss., 1914.

Non parlo poi delle divergenza fra AA., i quali pure trovando verificata la teoria dànno per lo stesso sale magnetico numeri interi, ma diversi fra loro e di altre ricerche dalle quali risulterebbe che si ottengono per *n* numeri interi non alla diluizione limite, ma a una grande concentrazione e precisamente a quella concentrazione alla quale la suscettività ha un massimo (¹).

Tutte queste considerazioni non pretendono di muovere obiezione alcuna alla geniale teoria di Weiss, ma solo di negare che i dati relativi ai sali disciolti possano servire a controllarla. Su questi ultimi anzi il Weiss non eseguì ricerche dirette, ma o approfittò di ricerche anteriori (per es. di quelle del Pascal) che non essendo state fatte allo scopo di una ricerca così delicata qual'è quella di ottenere i numeri *n* con un errore di esperienza per lo meno inferiore a 0,2 non potevano avere precisione sufficiente o provocò altre ricerche talune delle quali appoggiano la teoria mentre altre citerò in proposito i bei lavori di Cabrera e Moles (²) non la confermano con sicurezza, fatta eccezione pei sali di nichel. In molti casi un valore limite non si può avere neanche per estrapolazione. Nel mio lavoro sopracitato anzi facevo la previsione che a una maggiore diluizione, la diminuzione di suscettività sarebbe continuata senza tendere a un limite determinato. Di questi fatti davo la seguente interpretazione: quando si calcola la suscettività del sale disciolto da quella della soluzione tenendo conto della concentrazione del sale e dell'acqua e della suscettività (negativa) di quest'ultima, si considera, in modo arbitrario, il *soluto* e *solvente* come costituenti un tutto rigido o, per meglio dire, come rigidamente connessi. Ora è vero che quelle forze di natura sconosciuta alle quali si collega il concetto di *pressione osmotica* tenderanno a reagire contro una variazione di concentrazione provocata dalle forze magnetiche opposte applicate al soluto e al solvente, ma una tale reazione provocherà uno stato d'equilibrio solo quando la deformazione dello stato d'omogeneità avrà raggiunto certi limiti : cosa che potrebbe avvenire anche in un tempo lunghissimo e con lentezza ancora maggiore che nei fenomeni di diffusione, come si potrebbe desumere applicando opportunamente la formula di Stokes. Con quest'ultima possiamo spiegare che pur

(¹) Philipp, loc. cit.

(²) **Cabrera e Moles, Archiv. de Geneve, *35*, 425 ; *36*, 502 ; *27*, 324.**

essendo probabile la formazione di questo *flusso* del soluto entro al solvente sotto l'azione del campo, non possiamo sperimentalmente osservare un difetto d'omogeneità nella soluzione sottoposta anche lungamente all'azione del campo. È probabile che avvenga in questo caso con maggiore lentezza e quindi impercettibilmente ciò che avviene nella energica e prolungata centrifugazione di una soluzione durante la quale si produce, in opposizione alla pressione osmotica, una notevole differenza di concentrazione nelle varie zone, com'è provato dalle esperienze di Van Calcar e Lobry de Bruyn [1] i quali facendo agire varie ore una potente centrifuga non solo trovarono differenze di concentrazioni notevoli fra gli strati superficiali e quelli interni, ma riuscirono a far cristallizzare in parte (per circa $^3/_8$) una soluzione satura di solfato sodico.

Da quanto ho esposto si comprende che per lo studio delle questioni esposte sarebbe importante di spingere la misura della suscettività dei sali disciolti a una maggior diluizione. Infatti anche con sali notevolmente magnetici come quelli di manganese e di ferro è già assai difficile, coi metodi ordinari, la determinazione in soluzioni nelle quali la grammimolecola sia disciolta in 50 litri. In questo caso, col classico metodo Quincke la differenza fra l'abbassamento dell'acqua nel tubo sottile del manometro e quella della soluzione è così piccola da ridursi a pochi micromillimetri: una lieve differenza nella intensità della corrente fra una determinazione e l'altra (la quale potrebbe essere causata da un maggiore o minore riscaldamento durante la misura col microscopio catetometro) può bastare per annullare tale piccolissima differenza dell'abbassamento. Ho pensato perciò di utilizzare un metodo da me proposto dapprima allo scopo di ricercare qualitativamente la presenza di sali magnetici in una soluzione diluitissima (per es. in soluzioni di 1 parte di cloruro manganoso in 1 milione di parti d'acqua).

Questo metodo, opportunamente modificato, può servire per una *determinazione differenziale* quantitativa anche per soluzioni assai diluite. Esso permette, dato due soluzioni di suscettività leggerissimamente diverse da constatare quale delle due è più magnetica, o di riconoscere se due soluzioni sono equimagnetiche di modo che una

(1) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *23*, 218 (1904).

serie di soluzioni a suscettività nota può servire a determinare, per confronti successivi, la suscettività sconosciuta di altre. Per tutti i particolari del metodo rimando a una nota la cui pubblicazione precederà questa e che contiene altresì applicazioni alla chimica analitica [1].

Il concetto che mi ha guidato nelle ricerche è stato questo: di prendere come *soluzione campione*, per applicare il suddetto metodo differenziale, una soluzione di cloruro di nichel. Questo sale, come pure gli altri sali di nichel, risulta secondo determinazioni concordanti di molti AA. [2], di suscettività pressochè indipendente dalla concentrazione e dà per *n* (numero di magnetone) quasi esattamente il numero intero 16: ammettiamo questo dato che è uno dei pochi completamente favorevole alla teoria come vero e utilizziamolo nelle determinazioni differenziali. per stabilire la suscettività dei sali di altri elementi magnetici. Se in tale confronto risulterà che la suscettività di questi continua a decrescere colla diluizione, sarà dimostrato che quello del nichel è un caso isolato, forse in parte dovuto anche alla minor diluizione alla quale si possono spingere le ricerche coi sali di questo elemento, molto meno magnetici di quelli di ferro, manganese e cobalto. Ammettendo poi che a diluizioni maggiori, non sperimentabili col metodo di Quincke diminuisca anche la suscettività del cloruro di nichel (come sembra avvenga a concentrazioni ordinarie con campi deboli [3]) la diminuzione reale della suscettività degli altri sali sarebbe anche maggiore di quella eventualmente dimostrata dal metodo.

Oltre alla precisione dei procedimento da me illustrato che consente di spingere le determinazioni tino a soluzioni millinormali si ha pure il vantaggio, trattandosi di un metodo differenziale, che le piccole variazioni dell'intensità del campo, durante le esperienze, non danneggiano affatto i risultati. Il modo di procedere, descritto nei suoi particolari nella sopra citata nota, è stato modificato in modo

(1) Magnetochimica, Applic. alla Chimica Analitica, Nota II, Gazz. chim. ital., 1918

(2) Pascal (Comptes Rendus, memorie varie); Liebknech e Wills, Ann. de Phis., I, 128: Cabrera e Moles (loc, cit.), ecc.

(3) Philipp. loc. cit. I dati di questo A. sono ottenuti col metodo d'induzione.

da raggiungere una precisione anche maggiore, sì da potere ottenere dati sicuri per sali di ferro e manganese in soluzioni millinormali, per quelle degli altri elementi magnetici a concentrazioni un po' minori La modificazione introdotta è la seguente: a parità di titolo la soluzione di cloruro di nichel, opportunamente diluita a tentativi fino a raggiungere la stessa suscettività della soluzione studiata, ha una densità maggiore di quelle equimagnetiche di ferro, cobalto, manganese e cromo; quindi va messa nella parte inferiore del tubo, precisamente quella contrassegnata con *m* nella figura esplicativa (v. nota sopracitata). Ora per soluzioni assai diluite, trattandosi di differenze minime di densità si può, senza inconveniente alcuno aggiungere alle soluzioni dei sali predetti qualche goccia degli acidi rispettivi nell'atto stesso che si diluiscono; col conseguente piccolo aumento di densità si rende possibile la sovrapposizione dello soluzioni di cloruro di nichel. In tal caso prendendo la media delle due determinazioni (una col cloruro di nichel in *m*, l'altra in *d* riferendoci a detta figura) si ottiene un dato anche più vicino al vero.

Per soluzione campione di cloruro di nichel (che doveva servire come termine di confronto per tutte le altre) ho impiegato una soluzione già preparata da tempo per altre ricerche.

Il cloruro di nichel, già garantito scevro da cobalto, era stato nondimeno sottoposto a un paziente lavoro di purificazione agitando ripetutamente questo sale con alcool isoamilico (il quale scioglie notevolmente il cloruro di cobalto e pochissimo il cloruro di nichel) e poscia sottoponendo il residuo a successive cristallizzazioni. Le ricerche qualitative escludevano l'assenza di qualunque altro metallo magnetico. Preparati diversi litri di soluzione, il titolo era stato determinato con dimetilgliossima: ma non disponendo attualmente di questo reattivo ho ricontrollato il titolo, prima di cominciare le attuali ricerche, con accurata determinazione elettrolitica. La differenza dalla determinazione precedente era insignificante.

Di soluzioni di cloruro ferrico ne vennero preparate tre le quali vennero rispettivamento contrassegnate con a, b, c.

La prima, preparata con cloruro ferrico purissimo, scevro di altri elementi magnetici, venne analizzato in soluzione acida con cupferron. Detta soluzione era addizionata della quantità di acido cloridrico sufficiente a impedire l'idrolisi.

La seconda era ottenuta da ferro preparato per elettrolisi di ossalato ferroso ammonico purissimo sciogliendo in acido cloridrico e ossidando poi per ebollizione con qualche goccia di acido nitrico.

La terza per pesata da filo di clavicembalo e procedendo poi come per la precedente.

Una parte di quest'ultima non venne ossidata per procedere a determinazioni anche col cloruro ferroso.

Gli altri sali impiegati, tutti puri per analisi, vennero disciolti in acqua acidulando poi con l'acido corrispondente nei casi in cui poteva prodursi l'idrolisi. Si accertò con accurate ricerche qualitative l'assenza di altri elementi magnetici e si determinò esattamente il titolo coi più acconci metodi gravimetrici.

Il limite d'errore risulta dai dati esposti nella mia nota sopra citata ed è ancora diminuito dalla modificazione dianzi esposta. Naturalmente in queste ricerche venne usato il campo più intenso possibile (30,000 gauss circa).

I risultati ottenuti sono riassunti nelle tavole appresso riportate le quali indicano nella prima colonna il volume in cui era sciolta la grammimolecola; nella seconda la suscettività molecolare Km moltiplicata per 10^6; nella terza il numero di magnetone calcolato nel modo noto, tenendo conto, nel calcolo della costante di Curie, che la temperatura alla quale erano fatte le esperienze era di circa 18°.

La suscettività come s'è detto veniva calcolata da quella della soluzione equimagnetica di cloruro di nichel ponendo il numero di magnetone uguale a 16 ed applicando la formula:

$$K = \frac{(1122,1\ n)^2}{3\ RT}$$

Nelle varie ricerche ho spinto la diluizione, pei sali di ferro e manganese, fino a ottenere soluzioni millinormali; per altri sali un po' meno magnetici sono arrivato fino a sciogliere la gr. molecola in 500 litri; pei sali di rame non ho potuto oltrepassare i 100 litri. Mi sono regolato in ogni caso in modo che il limite d'errore nel calcolo di n non sorpassasse 0,1. Per tener presenti le regioni di diluizioni entro le quali sono comprese le determinazioni sotto esposte, ricorderò che le ricerche di Cabrera e Moles i quali spinsero la diluizione molto al di là di tutti gli altri AA. non oltrepassarono colla diluuizione le soluzioni centinormali pei sali di ferro e le ventinormali pei sali di nichel.

SALI DI FERRO.

CLORURO FERRICO *a*

v	Km. 10^5	n
10	1297,4	27,85
20	1264,4	27,00
50	1255,0	26,90
100	1243,9	26,78
250	1218,0	26,50
500	1185,9	26,30
750	1183,3	26,12
1000	1145,5	25,70

CLORURO FERRICO *b*

v	Km. 10^5	n
10	1303,0	27,40
20	1264,4	27,00
50	1250,3	26,85
100	1245,7	26,80
250	1222,2	25,58
500	1195,9	26,41
750	1185,9	26,30
1000	1163,5	25,90

CLORURO FERRICO *c*

v	Km. 10^5	n
10	1283,2	27,20
20	1273,7	27,10
50	1256,0	26,91
100	1245,7	26,80
250	1218,0	26,50
500	1206,6	26,38
750	1186,0	26,15
1000	1172,5	26,00

SOLFATO FERRICO

v	Km. 10^5	n
10	1438,6	28,80
20	1334,4	28,15
50	1311,6	27,50
100	1275,6	27,12
250	1208,8	26,40
500	1052,8	26,20
750	1163,5	25,90
1000	1137,5	25,61

NITRATO FERRICO			SOLFATO FERROSO		
v	Km. 10^5	n	v	Km. 10^5	n
10	1278,9	27,30	10	1136,6	25,60
20	1278,4	27,15	20	1127,8	25,50
50	1262,5	26,98	50	1111,0	25,31
100	1227,2	26,60	100	1084,0	25,00
250	1185,9	26,30	250	1084,0	25,00
500	1186,0	26,15	500	1066,7	24,80
750	1179,7	26,08	750	1066,7	24,80
1000	1154,5	25,80	—	—	—

CLORURO FERROSO		
v	Km. 10^5	n
10	1184,1	26,13
20	1150,0	25,75
50	1145,5	25,70
100	1094,4	25,12
250	1084,0	25,00
500	1063,8	24,75
750	1049,6	24,60

SALI DI MANGANESE.

CLORURO MANGANOSO			SOLFATO MANGANOSO		
v	Km. 10^5	n	v	Km. 10^5	n
10	1535,0	29,75	10	1486,9	29,28
20	1529,9	29,70	20	1458,6	29,00
50	1509,0	29,50	50	1428,6	28,70
100	1473,8	29,15	100	1418,7	28,60
250	1448,0	28,88	250	1413,7	28,55
500	1398,9	28,40	500	1403,8	28,45
1000	1338,5	27,78	1000	1345,2	27,85

SALI DI COBALTO.

CLORURO DI COBALTO			NITRATO DI COBALTO		
v	Km. 10^5	n	v	Km. 10^5	n
10	1111,1	25,31	10	1105,1	25,25
20	1053,1	25,12	20	1084,0	25,00
50	1062,4	24,91	50	1073,6	24,88
100	1063,8	24,75	100	1058,1	24,70
250	1058,1	24,70	250	1053,9	24,65
500	1041,9	24,51	500	1042,0	24,52

SOLFATO DI COBALTO		
v	Km. 10^5	n
10	1154,5	25,80
20	1117,2	25,38
50	1093,5	25,11
100	1065,0	24,78
250	1059,9	24,72
500	1039,1	24,18

SALI DI CROMO.

NITRATO CROMICO			SOLFATO CROMICO		
v	Km. 10^5	n	v	Km. 10^5	n
10	652,7	19,40	10	646,7	19,31
20	644,0	19,27	20	632,7	19.09
50	626,8	19,01	50	616,7	18,85
100	626,1	19,00	100	609,7	18,75
200	610,9	18,81	200	600,7	18,61
300	601,3	18,62	300	590,4	18,45

SALI DI RAME.

SOLFATO DI RAME			CLORURO DI RAME		
v	Km. 10^5	n	v	Km. 10^5	n
5	140,8	9,01	5	148,4	9,25
10	143,9	9,11	10	146,8	9,20
20	140,4	9,00	20	147,1	9,21
50	139,8	8,98	50	150,3	9,31
75	139,0	8,95	75	148,4	9,25
100	139,5	8,97	100	146,8	9,20

NITRATO DI RAME

v	Km. 10^5	n
5	144,1	9,12
10	145,2	9,15
20	143,1	9,08
50	143,9	9,11
75	146,8	9,28
100	146,1	9,18

Da questi dati segue che in generale la suscettività molecolare decresce lentamente colla diluizione, ammesso ben inteso che quella del cloruro di nichel resti costante. Se noi ammettiamo che alle

forti diluizioni da me sperimentate (circa 20 volte superiore a quelle fin qui misurate) anche la suscettività del cloruro di nichel disciolto diminuisce, ciò che è probabile considerando che secondo le ricerche di Philipp in campi deboli questo avverrebbe anche per soluzioni più concentrate, ne verrebbe di conseguenza che la diminuzione per parte degli altri sali sarebbe un po' più accentuata di quella risultante dai dati soprascritti. D'altra parte, anche riferendoci a questi, non solo si nota una diminuzione, ma è impossibile per estrapolazione calcolare un limite perchè appare anzi che la diminuzione diviene un po' più rapida man mano si procede nella diluizione. È notevole il fatto che ciò non si verifica pei sali di rame che rispetto ai sali di nichel mostrano anzi per diluizione un leggerissimo aumento della suscettività.

Ciò forse va messo in relazione col fatto che nei casi precedenti le soluzioni equimagnetiche a quelle di cloruro di nichel erano più diluite, mentre nel caso del rame sono più concentrate: cosa che farebbe credere che anche la suscettività del cloruro di nichel subisca qualche diminuzione colla diluizione.

Esperienze di centrifugazione con alcune delle predette soluzioni.

Poichè come dianzi s'è accennato, sia collocando una soluzione di un sale magnetico in un campo magnetico, sia centrifugandola si vengono ad applicare forze diverse alle molecole del soluto e a quelle del solvente mettendo a cimento la pressione osmotica la quale tende invece a mantenere l'omogeneità della soluzione, ho creduto opportuno di eseguire, operando in particolari condizioni esperienze analoghe a quelle di Von Calcar e Lobry de Bruyn sugli effetti della centrifugazione. Nonostante che queste ultime non lascino dubbio alcuno sull'esistenza del fenomeno pure, dovendo nella discussione del problema che è oggetto principale di questa nota, riferirmi spesso ai risultati di dette esperienze, ho creduto opportuno di eseguirne alcune colle soluzioni stesse adoperate nelle ricerche sopra dette, tanto più che lo stesso metodo differenziale magnetico usato in tutte le esperienze sopra riportate, mi dava modo di verificare facilmente anche con mezzi modesti l'esistenza e l'entità del fenomeno. Infatti una lievissima differenza di concentrazione non sfugge all'esame e l

metodo magnetico anche se la soluzione è assai diluita. Ora in una soluzione diluitissima il rapporto fra la concentrazione nella zona più concentrata per centrifugazione a quella della zona più diluita dovrebbe essere maggiore che in una soluzione concentrata; però c'è la difficoltà che non potendosi centrifugare (almeno con le centrifughe ordinarie ad alta velocità) una grande quantità di soluzione, non è possibile poi determinazioni analitiche sicure su piccole porzioni prese nelle parti più superficiali e verso il fondo per constatare la differenza di concentrazione prodottasi.

Invece io ho potuto operare con soluzioni contenenti un grammo dell'elemento magnetico in 5000 parti di acqua e servendomi di una centrifuga che faceva 1000 giri circa al minuto e portava pochi centimetri cubici di soluzione. Con tali mezzi ho potuto nondimeno constatare nettamente una variazione di concentrazione dopo un'ora di centrifugazione mentre gli AA. summenzionati dovevano fare agire per varie ore una centrifuga a 4000 giri al minuto. Io operava prendendo, dopo operata la centrifugazione, qualche centimetro cubo nella zona superficiale e poi in quella più a fondo e quindi sovrapponevo la parte presumibilmente più diluita all' altra mediante tubi affilati entro il solito tubetto. Questo si collocava fra i poli nel modo più volte descritto: stabilendo il campo io ho osservato nettamente il fenomeno dell'incurvamento della superficie di separazione. Le esperienze riuscirono ugualmente, con soluzioni alla concentrazione detta sopra, il cloruro di terro, di manganese; con solfato di ferro e manganese; e con soluzioni all'1 $^{0}/_{000}$ di cloruro e solfato di nichel. Una delle due porzioni era in precedenza colorata con un frammento minimo di permanganato potassico, il quale com'è noto è trascurabilmente magnetico: ad ogni modo era la soluzione sovrapposta, cioè quella presumibilmente più diluita che veniva colorata in tal modo.

Sul significato della suscettività dei sali disciolti. « Stato nucleare » delle soluzioni.

Le ricerche sulla suscettività magnetica di varie soluzioni a diverse concentrazioni convalidano, col sussidio di dati numerici ottenuti con un metodo molto sensibile, su prodotti eccezionalmete puri

e con soluzioni delle quali il titolo era stato determinato con estrema accuratezza, entro limiti di concentrazione alquanto più vasti (specie pel limite inferiore) che nelle ricerche anteriori sull'argomento, ciò che in una nota precedente avevo già affermato sia in base agli stessi dati fino allora noti, sia in base a considerazioni: *l'inesistenza di un limite ben definito per la suscettività molecolare e il continuo per quanto lento decremento di quest'ultima colla diluizione.* Ne segue che i numeri *n* di magnetone corrispondentemente calcolati non tendono affatto verso un numero intero determinato, anche se casualmente qualcuno di essi torna intero in corrispondenza alla diluizione massima raggiunta nelle determinazioni.

Riflettendo però sui risultati ottenuti e su tutte le molteplici questioni ad essi connesse e delle quali da vari anni mi vado occupando, ho pensato se per avventura, più di questa lenta diminuzione della suscettività dei sali magnetici colla diluizioni e di questa inesistenza di una suscettività limite, non abbia invece una più grande importanza il fatto che pure contiuuando innegabilmente tale diminuzione, essa è assai lenta, più lenta forse di quanto si poteva prevedere in base alle considerazioni svolte nella mia nota sovracitata a proposito del flusso del soluto entro il solvente. L'inesistenza di una suscettività limite vulnera il principio sul quale si basa il calcolo del numero del magnetone pei sali disciolti: ma ciò infine può avere importanza limitata anche perchè la teoria stessa del magnetone non è certo di una vasta portata, nè trova addentellati in fatti estranei a quelli ai quali si riferisce.

Invece il lento diminuire della suscettività colla diluizione (in soluzioni *millinormali* si ha un decremento relativamente leggero in confronto a quelle *normali*), il fatto che la suscettività dei sali magnetici si manifesta ancora ad enormi diluizioni (per es. 1 gr. di sale in 1 milione di parti d'acqua) come ho dimostrato qualitativamente, si può spiegare difficilmente anche ammettendo una solvatazione assai notevole, ma limitata, come apparinebbe per es. dalle ricerche di Iones. Nella nota sopra citata infatti io ammettevo che il flusso del soluto entro ai solvente per azione del campo (flusso che dovrebbe come nel caso di soluzioni colloidali magnetiche annullare o diminuire il manifestarsi della suscettività del soluto) ammettevo dunque che questo *slittamento* il quale dovrebbe inevitabilmente pro-

dursi specie nelle soluzioni assai diluite, fosse attenuato, durante la diluizione stessa dall'ingrandimento delle molecole del soluto per solvatazione, con conseguente aumento delle forze di attrito tra soluto e solvente.

Ora se tutte queste ricerche provano che soluto e solvente non sono rigidamente connessi come s'ammette nel calcolo stesso della suscettività di un sale disciolto, tuttavia esistono o sembrano esistere anche per soluzioni diluitissime notevoli forze che collegano il *solvente* al *soluto.*

Tali forze davrebbero essere messe in relazione col concetto di *pressione osmotica*, la quale appunto dovrebbe opporsi a qualunque azione tendente a separare soluto de solvente o almeno a creare differenze di concentrazione in seno alla soluzione. E' noto che sulla natura della pressione osmotica e sulle cause che la determinano varie sono le ipotesi avanzate, ma nessuna è veramente soddisfacénte. Uno dei concetti più intuitivi è che essa sia dovuta a una speciale attrazione fra soluto e solvente: s'è obiettato che questa non è una spiegazione, ma una *parvenza di spiegazione.*

Ora si potrebbe osservare che da un certo punto di vista anche le leggi di Newton sulla gravitazione e di Coulomb sulle azioni elettrostatiche sono *parvenze di spiegazioni* perchè un azione a distanza è inammissibile, ma dando esse una rappresentazione quantitativa dei fenomeni cui si riferiscono e procedendo l'andamento dei fenomeni come se questa azione a distanza ci fosse, poco c'importa in sostanza di sapere il perchè di questa apparente azione a distanza e poco c'interessano le spiegazioni di Challis o di Le Sage che rappresentano solo ipotesi sostituite a fatti.

Lo stesso noi potremmo dire delle ipotesi relative alla pressione osmotica: fino a che esse nulla aggiungono a quel mirabile complesso di leggi e di relazioni che è la teoria di Van t'Hoff, fino che si limitano a spiegare il meccanismo dell'osmometro di Pfeffer e delle pareti semipermeabili (la inesistenza delle quali non pregiudicherebbe nemmeno la teoria) rappresentano altrettanti inutili esercitazioni. Il dire p. es., che l'azione osmotica è dovuta a un'attrazione reciproca del soluto o del solvente potrà essere un'ipotesi accettabile (anche prescindendo dalle cause di una tale apparente azione a distanza) se essa permette di stabilire nuove relazioni e spiegare fe-

nomeni altrettanto distinti da quelli cui si riferisce la teoria di Van t'Hoff, quanto p. es. i fenomeni relativi al comportamento elettrico delle soluzioni sono distinti dal fenomeno delle eccezioni alle leggi di Van t'Hoff.

Ora lo studio del comportamento magnetico delle soluzioni è forse, insieme allo studio degli effetti della centrifugazione, l'unico modo di cimentare direttamente le forze che intercedono fra soluto e solvente ma c'è una *differenza fra i risultati ottenuti in un caso e nell'altro che getta una viva luce sui legami che uniscono soluto e solvente.*

Tanto la centrifugazione che lo stabilirsi di un campo magnetico dovrebbero tendere a produrre zone di diversa concentrazione: la centrifugazione per la maggior densità del sale disciolto in confronto alla densità del solvente, il campo magnetico per le forze di direzione contraria destate nel soluto e nel solvente.

Le forze che agiscono nel primo caso, specie con una potente centrifugazione sono certo maggiori che nel secondo, ma è facile vedere che se ciò può spiegare il non prodursi di una maggiore concentrazione vicino ai poli, non spiega affatto il fenomeno per cui anche in soluzioni, portate man mano allo stato di grande diluizione la suscettività decresce lentamente e si mantiene dello stesso ordine di grandezza, anzi in qualche caso quasi uguale a quella dello stesso sale solido, mostrando così un'invariabilità quasi perfetta nelle posizioni reciproche delle molecole dei soluto rispetto a quelle del solvente. Questo stato di rigidità è implicitamente ammesso dagli illustri fisici che si sono occupati della suscettività delle soluzioni poichè ritengono questa uguale alla somma algebrica della suscettività del soluto o solvente, moltiplicate per le rispettive concentrazioni, ed i fatti, dato le lievi variazioni di suscettività del sale disciolto colla diluizione e le differenze non rilevanti della suscettività dello stesso sale solido sembrano giustificare tale principio. E' strano però che non siasi rilevato il significato importantissimo di questo fatto. Esso *dimostra che in questo caso all'azione magnetica tendente a produrre una deformazione nella soluzione (cioè a turbarne la omogeneità) corrisponde una reazione immediata e pressochè completa la quale va messa senza dubbio in relazione con quelle forze cui devesi la pressione osmotica e forse può non rendere indifferente una interpretazione piuttosto che un'altra sulla natura di quest'ultima.*

Per una deformazione che all'inizio sarà pressochè infinitesima e dovrebbe in ogni caso restare insignificante per un tempo lunghissimo (ammaestra il comportamento delle soluzioni colloidali di sostanze magnetiche come vedremo più oltre) corrisponde dunque immediatamente una reazione che ferma all'inizio la deformazione stessa. Ciò è in singolare contrasto colla lentezza del fenomeno della diffusione anche quando si metta in contatto una soluzione concentratissima con acqua, cioè si rendano enormi quelle forze cui si dovrebbe nel caso precedente la reazione. Ma più che questo riavvicinamento che potrebbe prestare il fianco a qualche obiezione è necessario tener presente altri fatti. Osserveremo anzitutto che, come dianzi s'è detto, una soluzione colloidale di una sostanza magnetica ha un comportamento magnetico uguale a quello dell'acqua stessa: ciò non può spiegarsi in altro modo che ammettendo che sotto l'azione del campo i granuli colloidali, non trattenuti come le molecole da forze osmotiche, si muovano lentamente nel liquido ove sono sospesi senza influire sull'azione che nella massa preponderante di quest'ultimo esercita il campo magnetico. L'opportuna applicazione della formula di Stokes, come ho messo in evidenza nei miei precedenti lavori su questo argomento, spiega il perchè un tale movimento sia di una lentezza tale che anche in un tempo grande non avvenga una sensibile concentrazione di granuli presso ai poli del magnete in azione. Ora con vere molecole il movimento dovrebbe essere enormemente più lento come si potrebbe dedurre in base alla stessa formula di Stokes e alla conoscenza approssimativa che noi abbiamo dell'ordine di grandezza dei granuli colloidali e delle molecole. In modo che *anche per un tempo lunghissimo la deformazione che tenderebbe a prodursi per azione del campo dovrebbe essere pressochè infinitesima.* Perciò, come si comprende il pronto reagire delle forze osmotiche contro una deformazione addirittura trascurabile della soluzione se ammettiamo che il reagire di tali forze sia, secondo il noto postulato di Fick, proporzionale alla differenza di concentrazione degli strati confinanti?

Allo stabilirsi del campo la differenza di concentrazione fra due strati confinanti è *zero*, perciò dovrebbe determinarsi all'istante il flusso del soluto entro il solvente: dato però l'enorme lentezza di tale spostamento (certo enormemente più piccolo dello spostamento

pur tuttavia inapprezzabile di granuli colloidali), il tempo necessario a produrre, secondo detto principio, delle forze che equilibrino quelle non grandi, ma tutt'altro che trascurabili provocate dal campo magnetico, dovrebbe essere enorme, specie in soluzioni diluitissime. Quindi per tutto questo tempo dovrebbe avvenire ciò che avviene per le soluzioni colloidali: *l'azione che il campo determina sulle molecole del soluto non dovrebbe aver quasi nessuna ripercussione sull'azione magnetica esercitata sul solvente*; tutto si dovrebbe limitare alla produzione del flusso del soluto entro questo.

Si ha dunque una discontinuità in questa relazione che lega la variazione di concentrazione alla forza che tende ad opporvisi: cioè in questo caso una variazione di concentrazione pressochè infinitesima equilibria subito delle forze sensibili e determinate che tenderebbero ad aumentare tale variazione.

Prima di esporre un'interpretazione di questi fenomeni premettiamo alcune considerazioni che potranno chiarire il meccanismo di essi. S'immagini un nucleo centrale rigido, p. es. sferico circondato da successivi strati sferici di rigidità decrescente, p. es. (fig. 1) sia

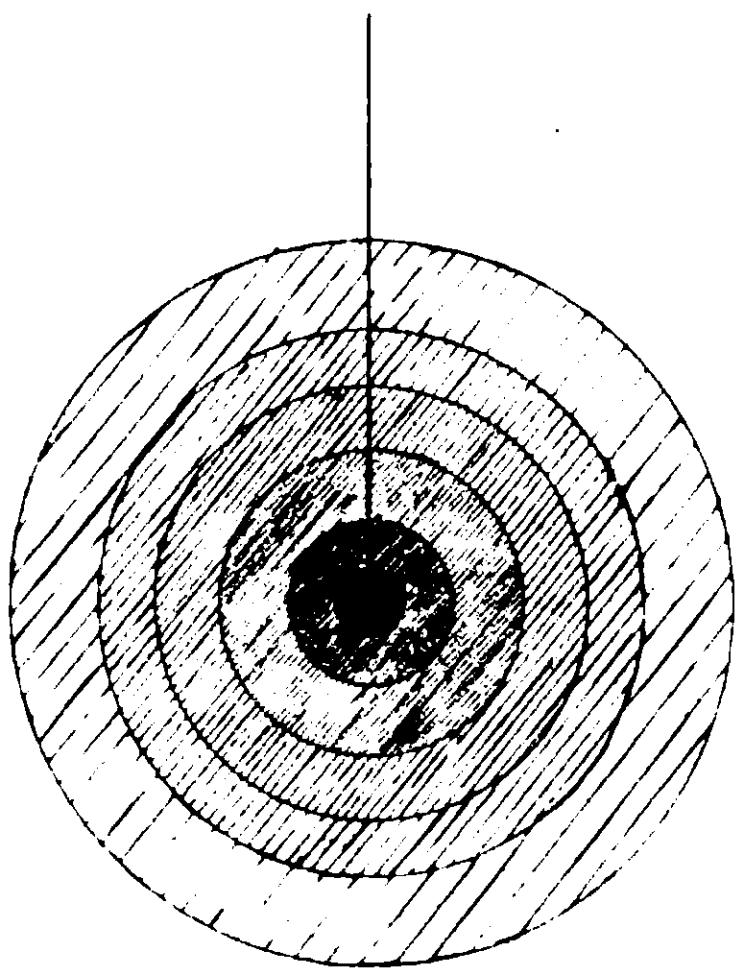



Fig. 1. Equilibrante centrale.

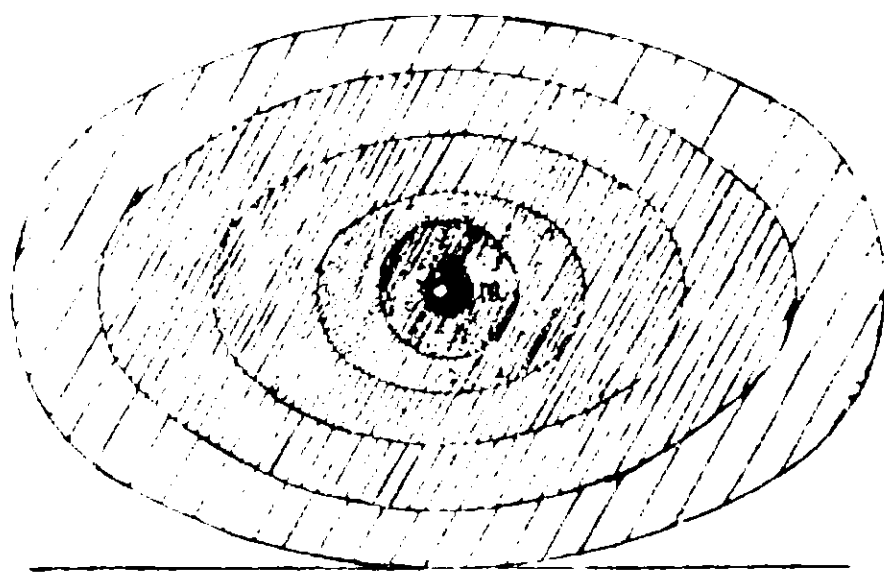



Fig. 2. Equilibrante esterna.

il nucleo *m* formato di metallo compatto e circondato da strati successivi di gelatina, quelli più vicini al nucleo di molta consistenza, quelli più lontani costituenti la periferia, semifluidi.

Sospendendo il tutto mediante un filo applicato al centro (fig. 1) esso subirà, per azione della gravità, una deformazione assai leggera; poggiando invece l'intero nucleo su un piano (fig. 2) la deformazione sarà notevole. Se poi sospendiamo il nucleo mediante un filo applicato a uno dei punti più vicini alla periferia avverrà una lacerazione e il punto materiale al quale è applicato il filo verrà strappato da tutto il resto slittando attraverso la massa lacerata. Nel *primo caso* noi avremo per opera della gravità delle forze piccolissime applicate alle varie particelle del sistema e una forza enormemente superiore a questa, l'*equilibrante*, applicata al centro del nucleo, uguale da sola alla somma delle altre. Se in questo caso non avviene quasi deformazione alcuna, ciò devesi al fatto che questa maggiore forza viene applicata alla regione più rigida del nucleo.

Nel *secondo caso* la equilibrante è applicata all'esterno, ma per la deformazione che gradualmente verrà producendosi essa viene a ripartirsi in un numero più grande di punti (quelli relativi alla superficie di contatto che si determina) ciò che impedisce la lacerazione come nel *terzo caso*.

Ora immaginiamo di fare un'altra esperienza. L'intero nucleo sferico della Fig. I sia messo in un piatto di una bilancia di forma semisferica e dello stesso diametro in modo che vi si adatti senza subire quasi nessuna deformazione per azione della gravità: poscia con pesi si stabilisca l'equilibrio. Si attacchi un filo a una particella del nucleo piuttosto lontana dal centro e questo filo tenuto verticale si faccia passare su una carrucola senza attrito e all'altra estremità del filo s'attacchi un piccolo peso p.

E' chiaro che se l'intero nucleo fosse rigido si dovrebbe avere una diminuzione di peso corrispondente a p. Ora se il filo è applicato, come s'è detto, a un punto lontano dal centro ove la coesione è scarsissima avverrà una lacerazione : l'azione del peso p nel diminuire il carico del piatto non si farà sentire quasi affatto, tuttavia e causa dell'attrito fra la particella strappata e il rimanente nucleo, si avrà realmente una piccolissima diminuzione del carico durante il tempo che la particella attraversa il nucleo.

Se il filo è applicato più vicino al centro, in una zona cioè di maggior coesione la diminuzione di carico sarà sempre minore di p ma più sensibile; se in tal caso non avviene una vera lacerazione,

ma una semplice deformazione si avrà del pari, per tutto il tempo più o meno lungo necessario affinchè la deformazione equilibri a forza deformante, una effettiva diminuzione uel valore dello scarico p. Se finalmente il filo è applicato al centro del nucleo, anche in questo caso si produrrà lentamente una lieve deformazione e durante il tempo necessario a raggiungere l'equilibrio, lo scarico sarà molto vicino a p, ma un po' inferiore, specialmente se il nucleo sferico s'ingrandisce di nuovi strati sferici a coesione più piccola ovvero anche stazionaria.

Ebbene, se noi supponiamo che le azioni osmotiche siano dovute ad attrazioni reciproche fra le molecole del soluto e quelle del solvente (pur senza entrare in merito alle cause che possono determinare questa, certo apparente, *azione a distanza*) se ammettiamo, cosa questa assai intuitiva, che queste attrazioni diminuiscano colla distanza (in tal caso sarà assai probabile siano in ragione inversa del quadrato della distanza dato il carattere di *forza centrale* emanante dalle molecole del soluto) noi possiamo concepire una molecola del soluto e tutti gli strati della molecola del solvente che l'inviluppano allo stesso modo che prima si consideravano i nuclei sopra detti: qui le molecole d'acqua invece che da forze di coesione decrescenti dal centro alla periferia, sono legate dalle stesse forze emananti dal centro del nucleo e pure decrescenti man mano che aumenta la distanza da questo.

Si vengono così a considerare le soluzioni come costituenti uno stato speciale che potremmo chiamare *nucleare,* in cui pure non essendo perduti gli attributi caratteristici esteriori dello stato liquido si determinano per attrazioni emananti dal centro di questi nuclei (molecole del soluto) delle regioni di maggior rigidità tali che applicando ad esse forze egualmente dirette si può senza deformazione eseguire uno spostamento generale della intera massa del liquido.

Si comprende così facilmente ciò che in *qualunque altro modo sarebbe stato affatto incomprensibile: perchè le molecole magnetiche non slittino entro il solvente allo stabilirsi del campo magnetico* rendendo nulla la differenza fra il comportamento magnetico del solvente e della soluzione come avviene per le soluzioni colloidali.

Le maggiori forze magnetiche che vengono ad applicarsi alle molecole del soluto (centinaia di volte superiori, in valore assoluto a quelle applicate alle molecole del solvente) non producono una deformazione sensibile perchè, come nella rappresenfazione meccanica del fenomeno. dianzi prospettata. l'equilibrante era applicata in un punto della regione di maggior rigidità, così in questo caso la maggior forza magnetica è applicata appunto alle molecole del soluto che fanno parte, anzi rappresentano il centro della zona di maggior rigidità: invece forze assai più deboli sono applicate alle molecole leggermente diamagnetiche del solvente. Infatti p. es. in una soluzione inattiva di cloruro ferrico, parti 8,40 di questo sale equilibrano l'azione magnetica su 911,60 di acqua; ciò che vuol dire che la forza applicata a una molecola d'acqua è circa 1064 volte più piccola di quella applicata a una molecola di cloruro ferrico, Certo anche in questo caso (come s'è detto nell'esempio sopra riportato sulle variazioni di peso del nucleo per effetto di forze applicate a punti del nucleo) si produrrà lentamente una leggera deformazione la quale diverrà maggiore colla diluizione e renderà il contributo magnetico del soluto all'intera soluzione un po' minore di quello corrispondente alle forze ad esso applicate e che si manifesterebbe con una rigidità assoluta. Nel mentre così da una parte si spiega il lento decrescere colla diluizione, si spiega d'altra parte il fenomeno interessante e apparentemente inesplicabile della pronta ripercussione dell'azione delle forze applicate al soluto sull'intera soluzione, anche quando lo spostamento del soluto stesso è affatto trascurabile. Si comprende così come *non sia applicabile il principio di Fick al limite, cioè il principio che a una variazione infinitesima di omogeneità fra due strati vicini corrisponda una reazione infinitesima di quelle forze cui devesi pressione osmotica e diffusione* e si comprende questa discontinuità in una legge che pure spiega ottimamente i fenomeni ordinari di diffusione.

E' chiaro poi la ragione della sensibile deformazione che avviene invece per azione della centrifugazione. In questo caso entrano anzitutto in azione forze maggiori, ma v'è un'altra differenza sostanziale. Nel mentre allo stabilirsi del campo magnetico le forze applicate alle molecole d'acqua costituenti la parte meno rigida del nucleo sono oltre a un migliaio di volte inferiori a quelle applicate

alla parte più rigida (molecole del soluto), invece nel caso della centrifugazione saranno al massimo 7 o 8 volte inferiori poichè difficilmente il peso p specifico dei sali supera tali numeri. Ciò coll'aiuto dei precedenti modelli fa comprendere la ragione della sensibile deformazione.

Ricorderò che allorchè pareva dalle ricerche fino ad allora note che gli ioni avessero una parte preponderante nel fenomeno della suscettività delle soluzioni di sali magnetici avevo espresso la opinione che le forze di attrazione impedenti lo slittamento del soluto nel solvente fossero di natura elettrostatica ([1]), ma poichè le mie ricerche sulla suscettività dei sali magnetici in solventi organici (loc. cit.) dimostrarono per es. la fortissima suscettività magnetica delle soluzioni di cloruro ferrico in etere e in alcool isoamilico, solventi quasi affatto dissocianti e quelle sui complessi del ferro con sostanze poliossidrilate in soluzioni alcaline ([2]), la nessuna necessità della presenza dell'ione megnetico libero, è da ritenersi che più in generale la reazione alla azione deformante del campo sia dovuta ad azioni osmotiche interpretate nel modo dianzi spiegate.

Per una tale interpretazione s'è visto basta ammettere che la attrazione fra le molecole del soluto e quelle solvente diminuisce colla distanza, pure esprimendo l'opinione che in tal caso la variazione sia quella caratteristica delle forze centrali. Ciò è sufficiente a spiegare la lentezza della diminuzione della suscettività colla diluizione e la pronta ripercussione delle forze applicate al soluto sull'intera soluzione. Ma sarebbe assai interessante di studiare questa legge di dipendenza fra tale forza di attrazione e la distanza, cercando quale essa dovrebbe essere perchè il lavoro per la separazione del soluto dal solvente calcolato in base a tale legge corrispondesse ai risultati della teoria di Van't Hoff.

Riguardo alla causa di queste apparenti forze attrattive fra le molecole del soluto e quelle del solvente, può essere, almeno per ora, inutile qualsiasi indagine in proposito: ma mi si consenta esprimere l'opinione che forse l'unico modo per spiegare l'apparente azione a distanza è quella di ammettere l'idratazione, o in generale solvata-

([1]) Gazz. chim. ital., 1915, Parte I. pag. 159.
([2]) Gazz. chim. ital., 1914. Parte II, pag. 58.

zione illimitata del soluto con affinità chimiche succedentisi dapprima in modo irregolare e discontinuo per le prime molecole di solvente unite al soluto, ma poi regolarmente decrescenti coll'aumentare della solvatazione. A tale concetto non del tutto nuovo (in parte venne espresso da Poynting) e che non contiene nulla che sia incompatibile colle proprietà delle soluzioni pare si vadano orientando molte ricerche di questi ultimi anni per quanto ancora, come per es. nei lavori di Iones, si ammetta un'idratazione assai notevole (in certi casi fino a 100 molecole di acqua a una di soluto), ma però sempre limitata. Ma le ricerche di Iones basate specialmente su determinazioni crioscopiche non tengono conto del fatto che non solo il riscaldamento, ma anche il congelamento può staccare dall'acqua labilmente unita al soluto se il calore prodotto dalla formazione di ghiaccio supera quello assorbito nella decomposizione parziale dell'idrato. È per questo che Iones trova una certa correlazione fra la composizione degl'idrati in soluzione e quella degli stessi sali idratati allo stato solido i quali denotano certo un'affinità abbastanza notevole fra il sale e alcune molecole d'acqua.

La legge delle proporzioni definite e multiple si riferisce a quet casi tipici in cui le possenti energie subito impegnate estinguono in breve la capacità di reagire dei composti formati con uno dei componenti ; le serie organiche e gl'*idrati limitati*, ma assai complessi di Iones vengono a costituire un primo passo per orientarsi dalla *somma chimica* alla *serie chimica*, intendendo questa parola *serie* nel significato matemat.co della parola.

L'idratazione illimitata di un sale S col crescere della diluizione potrebbe essere indicata genericamente con una reazione del tipo

$$S(n\text{-}1), H_2O + H_2O = S \, . \, nH_2O$$

Ora se la quantità del sale S è determinata è chiaro che la somma delle emissioni di energia in tutte queste successive reazioni tende verso un limite poichè in ciascuna di queste reazioni si esaurisce una parte dell'energia potenziale di S. Ora ciò non esclude il combinarsi di una quantità indefinita d'acqua se i numeri che esprimono le successive diminuzioni di tale energia potenziale per l'aggiunta graduale di acqua costituiscono una serie convergente.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto tecnico, dicembre 1917.

Sulla determinazione di quantità minime di nitriti e di acqua ossigenata anche coesistenti.

Nota di A. QUARTAROLI.

E' noto che in molte reazioni la presenza di acido nitroso aumenta per azione catalitica l'azione ossidante dell'acido nitrico. Il Veley [1] infatti ha trovato che eliminando il primo con urea vengono impedite alcune reazioni dell'acido nitrico; resta pure, in tal modo, secondo Ihle [2] soppressa l'azione depolarizzante dell'acido nitrico negli elementi di Grove. Risultati analoghi io ho ottenuto a proposito dell'ossidazione dell'acido formico coi nitrati [3]. Diversi altri casi si potrebbero citare, la conoscenza dei quali può riuscire utile anche nel campo della chimica analitica.

Per es. è noto che nei solfocianuri si determina lo solfo ossidando opportunamente questi composti, in modo da trasformare lo solfo in acido solforico. Il migliore ossidante è, in questo caso, l'acqua di bromo. Volendo evitre l'uso di questo reattivo si può adoperare anche l'acido nitrico; ma in tal caso l'ossidazione presenta varie difficoltà. Se si acidula debolmente, l'ossidazione è incompleta anche per prolungata ebollizione e può anche in parte precipitare persolfocianogeno. Perciò Heberlein consiglia di aggiungere a 20 cc. di una soluzione piuttosto diluita di solfocianuro, 10 cc. di acido nitrico rosso e fumante, raffreddando dapprima, poi facendo bollire qualche ora quando la soluzione è chiara. Ebbene, traendo profitto dalla conoscenza dei fatti sopradetti ho trovato ottimo e rapido il seguente procedimento.

Di una soluzione di solfocianuro potassico della quale avevo, mediante acqua di bromo e seguendo le norme prescritte, determinato accuratamente il titolo (6,18 $^{n}|_{0}$ di solfocianuro) prendevo 5 cc., diluivo con 50 cc. di acqua e aggiungevo due soli cc. di acido nitrico concentrato. Quindi riscaldavo lentamente con piccola fiamma

(1) Ber., *24*, 1291.
(2) Zeit. f. Eleks., *8*, 174 (1895),
(3) Gazz. chim. ital., P. II, 1911.

e aggiungevo a goccia a goccia e agitando una soluzione ottenuta sciogliendo 1 gr. di nitrito sodico in 20 cc. di acqua, regolandomi in modo che questa operazione fosse finita prima che la temperatura oltrepassasse i 60 gradi circa. Poscia portavo all'ebollizione e aggiungevo immediatamente il cloruro di bario. Eseguendo la determinazione trovai che il titolo calcolato di solfocianuro era 6,15 $^0/_0$: cioè quasi lo stesso che col metodo all'acqua di bromo.

La soluzione di solfocianuro sopra detta venne impiegata nelle esperienze che sono oggetto principale della presente nota. Seguendo lo stesso ordine di idee ho pensato se questo aumento della forza ossidante dell'acido nitrico per azione di piccole quantità di acido nitroso poteva essere utilizzato per la ricerca di quantità minime di quest'ultimo. Non occorre che ricordi l'importanza, in svariate questioni, della ricerca di tracce minime di acido nitroso. Nell'analisi delle acque per uso potabile, nello studio dei processi biologici di nitrificazione, in diverse catalisi e in reazioni secondarie collaterali a processi di lenta ossidazione, è assai utile possedere un reattivo sicuro e sensibile del quale sia facile la preparazione, evitando l'uso di reattivi specialissimi e poco comuni. V'è un'intera e ricca letteratura relativa ai processi di formazione, sia naturale che artificiale dell'acido nitroso, nella quale spesso si notano, per l'incertezza dei reattivi impiegati, dei risultati contradditori. Essendo risultato insufficiente come sensibilità e non esclusivo dell'acido nitroso il vecchio metodo Price (ioduro e salda d'amido) sono stati proposti altri metodi fra i quali ottimo e sensibilissimo quello di Gries a base di acido solfo-anilico e α-naftilamina.

Ho pensato che con reattivi molto più comuni e di più facile preparazione si poteva forse raggiungere meglio lo scopo e i risultati ottenuti sono stati superiori ad ogni aspettativa. Una soluzione di solfocianuro potassico, trattata con solfato ferroso non dovrebbe dare colorazione, tuttavia per traccie difficilmente eliminabili di sali ferrici si ha una colorazione rossa che aumenta leggermente acidulando con acido nitrico puro e incoloro diluito con un ugual volume di acqua e poi resta per molto tempo stazionaria, almeno alla temperatura alla quale ho fatto le esperienze (circa 15 C).

Venne quindi preparato un reattivo prendendo 100 cc. della soluzione sopra detta di solfocianuro potassico, aggiungendo $^1/_2$ gr. di

solfato ferroso cristallizzato e 2 cc. di una soluzione di acido nitrico puro, incoloro, diluito con ugual volume d'acqua (parte dell'acido nitrico resterà salificata, ma una piccola quantità resterà libera); poi agitando fin che il solfato ferroso è completamente disciolto.

Con una pipetta di precisione 2 cc. di detto reattivo vennero portati in grosse provette della capacità di circa 30 cc. Riempiendole quasi interamente di acqua e agitando, la colorazione che rimane è piccolissima,

Aggiungendo invece una soluzione, anche diluitissima di nitrito sodico si ottiene una colorazione rosso sangue assai intensa se la quantità di nitrito non è inferiore a 1 per 1 milione di parti di acqua : minore ma sempre un po' più carica di quella ottenuta con acqua distillata fino a circa 1 di nitrito per oltre a 100 milioni di parti di acqua.

In queste condizioni probabilmente l'acido nitrico in presenza di quelle tracce minime di acido nitroso, ossida il sale ferroso il quale invece a freddo è trascurabilmente ossidato dall'acido nitrico; tanto è vero che la colorazione del reattivo non aumenta sensibilmente per varie ore, almeno alle temperature non superiori a 20 C alle quali vennero fatte le esperienze.

Pure non escludendo che l'interpretazione della reazione possa anche essere diversa dato le complesse sostanze intermedie fra i sali ferrosi e ferrici che si possono formare per azione dell'acido nitrico, pure ciò passa in seconda linea rispetto ai vantaggi analitici che presenta una tale reazione.

Il fatto che anche con acido cloridrico (invece che nitrico) si ottiene la reazione non esclude che il meccanismo della reazione sia quello esposto, potendosi tracce di acido nitrico generarsi per autossidazione.

Le esperienze vennero condotte nel modo seguente :

Anzitutto venne preparata una soluzione non troppo diluita di nitrito sodico che chiameremo 1) e di questa venne determinato il titolo mediante permanganato potassico. Risultò così ch'essa conteneva gr. 3,64 $^0|_0$ di *acido nitroso.*

Una soluzione 2) venne ottenuta prendendo con una pipetta di precisione 2 cc. della predetta soluzione portando a 250 cc. con acqua distillata.

Una soluzione 3) portando 50 cc. della soluzione precedente a 250 cc. e poi altre soluzioni 4), 5), 6) operando nello stesso modo sulla soluzione precedente, cioè quintuplicando il volume.

Procedendo nel modo prima detto, cioè aggiungendo a 2 cc. del reattivo posto in provette uguali, 25 cc. delle soluzioni si ottiene colle soluzioni 2) e 3) colorazioni intensissime e poco meno colla 4) che pure contiene poco più di una parte di acido nitroso in 1 milione di parti di acqua.

Fino a queste diluzioni la colorazione è così forte che difficilmente si potrebbero fare determinazioni colorimetriche.

Colla soluzione 5) si ha subito debole reazione, ma nettamente superiore a quella ottenuta con acqua distillata: la colorazione poi s'accresce e dopo qualche ora è stazionaria e ancora assai forte.

Nella soluzione 6) dopo due ore si ha differenza nettissima; si trova poi il giorno dopo la colorazione assai notevolmente accresciuta.

Vennero quindi preparate altre quattro soluzioni che chiamerò 7), 8), 9), 10) raddoppiando il volume delle precedenti. L'acqua distillata era preparata con cura particolare seguendo i precetti indicati per le esperienze di conducibilità e la distillazione s'era compiuta in ambiente senza fiamme a gas mediante bagni a olio portati caldi da un'altra stanza. Ciò per evitare l'inquinamento dell'aria con acqua ossigenata.

Le provette venivano riparate dal pulviscolo con piastrine di vetro. Vennero fatte 10 esperienze per ciascuna delle soluzioni sopra dette.

Dopo 24 ore nel modo più evidente e senza eccezione alcuna le soluzioni 7), 8), 9), davano ancora colorazione un po' superiore. Dopo 48 ore delle 10 prove istituite coll'ultima soluzione, sei davano reazione un po' superiore a tutte quelle effettuate con acqua; 4) reazione pressochè uguale.

La soluzione 9) che dava ancora un risultato sicuro conteneva 1) per 160 milioni di parti di acqua; la 10) che dava risultato incerto, ma non completamente negativo, 1 per 320 milioni!

Si comprende che oltre che a riconoscere tracce minime di acido nitroso questa reazione può servire approssimativamente, coi metodi dati dall'analisi colorimetrica, a determinarne la quantità, operando il

confronto con soluzioni a titolo noto. Per aitro, per quanto s'è detto, se la colorazione è troppo forte conviene diluire conveniemente la soluzione in esame. E' pure necessario, dopo avere aggiunto al reattivo la soluzione e aver fatto altrettanto con alcune soluzioni campione di diversa diluizione, rimandare le osservazioni al colorimetro al giorno dopo.

Ora però dobbiamo domandarci se tale reazione sia esclusiva dell'acido nitroso. Per quanto a tale domanda dobbiamo rispondere negativamente, non ne risulta da ciò nessun serio inconveniente perchè vedremo che l'acido nitroso può con facilità differenziarsi da altre sostanze capaci di dare la stessa reazione.

I clorati e perclorati non danno la reazione; invece la danno l'acqua ossigenata, il persolfato potassico e senza dubbio altri composti del tipo dell'acqua ossigenata. E' importante però, in riferimento alle questioni sopra dette, di studiare specialmente il caso dell'acqua ossigenata che spesso si forma in condizioni analoghe a quelle in cui si forma l'acido nitroso e può confondersi facilmente con questo.

Ho preparato una soluzione di acqua ossigenata e determinatone il titolo colla stessa soluzione di permangato che aveva servito alla titolazione del nitrito, l'ho diluita fino a renderla equimolecolare alla soluzione 1) di nitrito: essa conteneva perciò gr. 2,37 per 1000 di acqua ossigenata.

Da questa vennero ottenute altre soluzioni come s'è fatto pel nitrito e che indicheremo cogli stessi numeri d'ordine.

Nella soluzione 2) la colorazione col reattivo è altrettanto intensa che la corrispondente con nitrito.

Nella 3) invece è molto più debole; nella 4) e 5) è pure molto più debole, però nettamente superiore a quella con acqua.

Nella 6) (circa 1 per 30 milioni) c'è ancora una lievissima percettibile differenza. A una maggior diluizione non è possibile constatare nulla.

La sensibilità della reazione rispetto all'acqua ossigenata è perciò molto minore che rispetto all'acido nitroso, tuttavia è sempre molto superiore a quella di qualsiasi altro reattivo dell'acqua ossigenata.

Vediamo ora se vi siano caratteri differenziali che permettano di riconoscere i nitriti dell'acqua ossigenata, escludendo per il momento il caso che esistano contemporaneamente.

Anzitutto se la soluzione è molto diluita (e se tale non fosse si potrebbe renderla) la colorazione coi nitriti si produce lentamente e impiega parecchie ore a raggiungere il maximum; invece con l'acqua ossigenata si raggiunge quasi subito l'intensità massima conseguibile.

Un altro carattere differenziale importante e infallibile, per quanto non sia facile dare in proposito una spiegazione, è questo: dopo aver aggiunto ai 2 cc. del reattivo la soluzione di nitrito e aver rapidamente agitato, lasciando a sè si produce poco tempo dopo alla parte superiore della soluzione uno strato di qualche millimetro quasi completamente incoloro. Ciò non si verifica affatto coll'acqua ossigenata.

Osserviamo inoltre che soluzioni così diluite di acqua ossigenata come quelle esaminate non perdono del loro titolo se una piccola massa di esse (per es. 100 cc.) viene portata rapidamente all'ebollizione. E neppure cambiamento alcuno si osserva se si acidula 100 cc. di una delle soluzioni predette con 1 cc. di acido cloridrico concentrato e dopo aver raggiunto un mezzo grammo di urea si porta rapidamente all'ebollizione.

Invece colle soluzioni di nitrito tale procedimento (il solo acido cloridrico sarebbe insufficiente) fa scomparire qualunque traccia di acido nitroso.

Ora noi dobbiamo considerare il caso che acqua ossigenata e nitriti coesistano in una stessa soluzione, cosa che può benissimo verificarsi se la soluzione è neutra o alcalina.

Anzitutto osserviamo che se al reattivo aggiungiamo una mescolanza di soluzioni di acqua ossigenata e nitrito sodico tali che separatamente diano col reattivo la stessa colorazione, noi otteniamo pure colla mescolanza, preparata prima, la stessa colorazione; in generale con un miscuglio di parti uguali di soluzioni di acqua ossigenata e di nitriti (ottenute per es. colle soluzioni sopra dette corrispondenti di acqua ossigenata e di nitriti) si ha una colorazione intermedia a quella ottenuta separatamente colle due soluzioni.

Ciò vuol dire che nonostante il reattivo sia acido per acido nitrico e acido solfocianico, l'acqua ossigenata in questo caso reagisce più rapidamente col reattivo stesso che con l'acido nitroso. Ciò è assai notevole perchè può non verificarsi con altri reattivi; basta consultare in proposito la polemica fra Ilosva e Schöne sulla presenza di acqua ossigenata nell'aria e nell'acqua di pioggia e l'affermazione del primo [1] che se l'acqua ossigenata non è in eccesso sui nitriti non può scoprirsi.

Invece le cose vanno diversamente se prima di aggiungere la miscela delle soluzioni di nitriti e di acqua ossigenata al reattivo si acidula la miscela stessa con acido cloridrico (per es. aggiungendo a 50 cc. della miscela, 1 cc. di acido cloridrico concentrato) e si lascia a sè qualche tempo. Allora avviene in modo pressochè completo di distruzione del composto in difetto e di una quantità equivalente dell'altro.

Vennero eseguite le seguenti esperienze:

A 50 cc. della soluzione 1) di nitrito, vennero aggiunti 50 cc. della soluzione 1) di acqua ossigenata e 2 cc. di acido cloridrico concentrato. Altrettanto si fece per le altre soluzioni corrispondenti. Contemporaneamente s'instituirono prove di confronto con solo nitrito e sola acqua ossigenata e la stessa proporzione di acido cloridrico.

Le soluzioni così preparate vennero lasciate a sè da un giorno all'altro, a 30 gradi circa.

Aggiunte poi le soluzioni al reattivo si notò colorazione lievissima, di poco superiore a quella data dall'acqua, in tutte le soluzioni. In quelle di confronto (con solo nitrito e sola acqua ossigenata) non si notò invece nessuna diminuzione, ciò che dimostra che a queste diluizioni non si ha perdita alcuna, nemmeno di acido nitroso.

Però colle soluzioni diluitissime ottenute col miscuglio delle soluzioni 5), il lieve aumento di colorazione che permane in confronto alla colorazione dell'acqua distillata, comincia a disturbare poichè la colorazione ottenuta è di pochissimo inferiore a quella ottenuta col miscuglio non trattato con acido cloridrico. Colla soluzione 6) poi non si può avvertire più alcuna differenza.

[1] Hosvay Nagy von Ilosva, Ber., *27*, p. 922.

Da tutte queste esperienze possiamo trarre finalmente le conclusioni relativamente al problema analitico che c'interessa.

Risulta infatti da quanto s'è detto:

1) Se la reazione è negativa non sono presenti nè nitriti, nè acqua ossigenata.

Ciò segue dall'osservazione fatta che l'azione dell'acqua ossigenata e dell'acido nitroso si sommano rispetto al reattivo.

2) Se la reazione è positiva vi può essere acqua ossigenata, acido nitroso o ambedue; nel primo caso il massimo di colorazione è raggiunto quasi istantaneamente, nel secondo lentamente e si forma la striatura caratteristica.

3) Se la reazione è positiva e la colorazione non cambia affatto per rapido riscaldamento fino a ebollizione con acido cloridrico e urea, è presente solo acqua ossigenata, la quale può facilmente determinarsi coi metodi d'analisi colorimetrici.

4) Se la reazione è positiva e la colorazione diminuisce, ma non scompare per ebollizione con acido cloridrico e urea, vuol dire che è presente acido nitroso e acqua ossigenata con eccesso di quest'ultima.

5) Se finalmente la reazione è positiva e la colorazione scompare (o più propriamente è uguale a quella ottenuta con acqua distillata) vuol dire che, o v'è solo con acido nitroso o v'è acido nitroso e acqua ossigenata con eccesso del primo.

Nel caso 4° e 5° si può procedere così:

A 100 cc. della soluzione in esame si aggiungono 2 cc. di acido cloridrico e si lascia a sè a mite temperatura (30° circa) da un giorno all'altro.

Poi si fa l'esperienza di confronto fra la soluzione stessa e quella così trattata, istituendo contemporaneamente prove di confronto con alcune soluzioni campione. Se non v'è diminuzione di colore ciò vuol dire che v'era presente solo acido nitroso. Se v'è scomparsa ciò vuol dire che nitriti e acqua ossigenata erano in quantità presso a poco equivalenti. Se v'è semplice diminuzione vuol dire che uno di detti componenti è in eccesso; acqua ossigenata se si verificano le circostanze del caso 4°; acido nitroso nel caso 5°.

Dalla colorazione della soluzione originale e da quella della soluzione trattata con acido cloridrico si potrebbe con facile calcolo

dedurre la concentrazione dei due componenti se essi dessero la stessa colorazione, ma per soluzioni assai diluite (contenenti meno di uno dell'ossidante per 200 mila d'acqua) la colorazione data dall'acido nitroso è molto più forte: si può dire, in modo approssimativo, sia 4 o 5 volte maggiore.

Data la natura di queste determinazioni e gli scopi pei quali questi devono ordinariamente servire, si può in modo sufficientemente approssimato procedere così: della determinazione colorimetrica della soluzione trattata con acido cloridrico calcolare anzitutto per confronto colle soluzioni campioni il componente in eccesso, poi attribuire la differenza della soluzione originale al solo acido nitroso (tutto al più per conseguire maggiore approssimazione si potrebbe togliere $^1/_5$) e poi calcolare la quantità di acqua ossigenata corrispondente a questo acido nitroso.

Se siamo nelle condizioni di diluizione dell'esperienza 5) (circa 1 per 5 milioni d'acqua) bisogna contentarsi di rilevare qualitativamente la presenza d'ambedue; si può tutt'al più sapere quale è in eccesso.

A maggiori diluizioni si può come s'è detto rilevare ancora la presenza di acido nitroso, ma riesce impossibile rilevare la presenza dell'acqua ossigenata in presenza del primo.

E' da osservarsi che nel caso speciale delle acque potabili potrebbero talora essere presenti piccole quantità di sali ferrici. Ciò però ho constatato che non si verifica che eccezionalmente a meno che non si tratti di acque ferruginose propriamente dette. D'altronde se la colorazione fosse debole sarebbe facile tenerne conto.

Se fosse notevole, si può senza alcun inconvenfente eliminare il ferro mediante breve ebollizione con qualche goccia di idrato potassico; talora può bastare anche l'idrolisi a caldo per eliminarlo.

Riassumendo *col reattivo da me proposto si può con certezza riconoscere nitriti e acqua ossigenata alla diluizione rispettivamente di 1 per 200 milioni circa e 1 per 30 milioni di parti d'acqua. E' poi facile differenziare queste due sostanze e determinarle approssimativamente per via colorimetrica anche se si presenti contemporaneamente.*

Credo opportuno poi di rilevare la facilità di preparazione del reattivo che si può ottenere all'istante (a differenza del reattivo di Griess) e con prodotti assai comuni.

Mi propongo di valermi del metodo proposto per studiare molti di quegli interessanti metodi di formazione, sia naturali che artificiali, dell'acqua ossigenata e dell'acido nitroso, sui quali, come si rileva dalla ricchissima letteratura sull'argomento, vi sono ancora molti dubbi e affermazioni contradditorie.

Per ora mi limiterò ad accennare a qualche interessante esperienza di corso, d'esito dubbio coi metodi fin qui proposti, e facilissima invece ad eseguirsi col reattivo descritto.

Mettendo poca acqua distillata in fondo a una bacinella e lambendo la superficie colla fiamma di un becco Bunsen capovolto, si ha poi una reazione fortissima col detto reattivo.

Bollendo per un istante in un tubo d'assaggio una parte dell'acqua così ottenuta con un po' di acido cloridrico concentrato e urea si ha poi la stessa intensa reazione.

Risultato analogo si ha dibattendo in un imbuto separatore acqua ed etere, poi eseguendo il saggio coll'acqua.

Ciò indica che in questi casi si forma esclusivamente acqua ossigenata.

Invece facendo gorgogliare per mezz'ora in 100 cc. di acqua distillata una forte corrente d'aria mediante un aspiratore a caduta d'acqua si ha una reazione debole dapprincipio, che aumenta molto col tempo presentando una leggera decolorazione superficiale e che non appare se parte dell'acqua è bollita con acido cloridrico e urea; ciò denota la presenza di nitriti.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

Sulla radioattività di minerali italiani.

Nota di L. FRANCESCONI, N. GRANATA, A. NIEDDU G. ANGELINO.

In continuazione delle ricerche intraprese già da qualche anno in collaborazione coi D.ri N. Granata e A. Nieddu sulla radioattività dei minerali della Sardegna, e delle quali fu fatto cenno in una breve nota su questo periodico (anno 1914, I, pag. 678), sono state fatte in seguito, in questa Università, in collaborazione col laureando G. Angelino altre ricerche su vari altri campioni della Sardegna, su minerali del continente d'Italia e su qualcuno anche di regione estera.

Per cause dipendenti dalle attuali condizioni, e perchè nel frattempo ebbi due trasferimenti di sede, non potei a suo tempo come era mio desiderio, nè proseguire alacremente nè estendere dette ricerche, ciò che ora intendo di fare acciocchè completo risulti il lavoro intrapreso,

La pubblicazione per esteso dei risultati delle prime e delle più recenti indagini, che furono per entrambe positivi per un discreto numero di minerali, non è stata fatta, ma si farà fra breve.

Intanto pubblico questa nota per prevenire che gli studi in questo campo sono continuati e saranno fra breve completi e portati alla stampa; e per dare una idea dei risultati conseguiti, onde evitare inutili ripetizioni di ricerche già fatte, annuncio che i minerali sardi esaminati con l'elettrometro di Schmidt furono circa 30 e di ognuna di queste specie, se ne esaminarono vari di diverse località;

a) Minerali di piombo: (Galena, Amglesite, Cerussite, Fosgenite, Leadhillite, Piromorfite, Wulfenite).

b) Minerali di zinco: (Blenda, Calamina).

c) » di ferro (Pirite, Ematite).

d) » di antimonio: (Stîbina).

e) » di antimonio-ferro-nichel: (Berthicrite, Ullmanite).

f) » di rame: (Crisocolla di varie località, Malachite, Azzurrite, Calcosina).

g) Minerali di vanadio: (Vanadinite).

h) » di rame e ferro: (Calcopirite).

Ed inoltre: Molibdenite, Baritina, Scheelite, Variscite.

Di detti minerali trovammo, tra quelli di Piombo, la *Piromorfite* radioattiva e avente intensità diversa a seconda dei caratteri fisici specialmente il colore, la *Wulfenite*, e fra quelli di rame la *Crisocolla*.

Su questo ultimo minerale si iniziarono anche dei saggi per isolare l'elemento radioattivo, che a quanto sembra precipita nel gruppo dell'ammoniaca e cloruro ammonico.

Rilevammo anche un interessante comportamento all'elettroscopio di alcuni minerali di piombo sulla costanza del quale e sulle sue cause ci interessiamo attualmente.

In riguardo alle ricerche col laureando G. Angelino, eseguite con altro elettrometro fatto in Genova, sicuro e sensibile, i loro risultati oltrechè confermare quelli delle prime ricerche ci rivelarono che parecchi minerali del continente sono radioattivi. Vi sono specialmente località come quella [1] di Sestri Levante le quali dettero vari minerali di rame radioattivi, e per il mercurio trovammo radioattivo il minerale proveniente da Monte Amiata (in accordo colle ricerche sulla radioattività delle acque di Nasini e Porlezza) trovammo pure radioattivo un minerale di Wolframio di Traversella e minerali di manganese e piombo.

A proposito dei minerali di questa elemento si confermava il comportamento singolare di *alcuni di essi*, già notato nelle prime esperienze, cioè che *invece di accelerare, ritardano* la scarica dell'apparecchio.

Trovammo pure radioattivi alcuni minerali di località estere: una *Malachite* di Carrisal alto (Chile) ed intensamente radioattiva. una *Galena* con Litargirio di Biokaha, Argentina, i quali non erano stati, per questa proprietà, esaminati.

Genova. — Istituto Chimico della R. Università.

(1) Località di Ranzone.

Amidi ed imidi tartariche.

Nota II [1] di LUIGI CASALE.

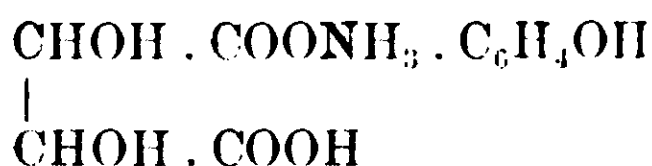
Acido d-tartrico e p-amidofenolo.

La facile alterabilità dell'amidofenolo all'azione dell'aria e del calore rende specialmente difficile la preparazione allo stato di purezza dei suoi derivati amidici ed imidici coll'acido tartrico. E per questo forse essi non furono ancora descritti. Si dovette quindi modificare il metodo seguito nella preparazione della feniltartrimide tanto più che la temperatura alla quale il sale tartarico del p-amidofenolo perde acqua di costituzione è molto più elevata che non nel primo caso. Lo scopo di aver un buon rendimento ed un prodotto solo leggermente colorato fu raggiunto in modo completo riscaldando il sale nel vuoto in presenza di un energico disidratante. E mentre nell'aria umida la trasformazione avveniva con sufficiente rapidità solo alla temperatura di fusione del sale, cioè a 232° (corr.) con un prodotto nero impurificabile, nelle nuove condizioni essa avveniva in poche ore a circa 200° senza quasi alterazione. In questo caso però il prodotto della reazione è solo l'imidoderivato senza alcuna traccia del composto amidico, che in notevole proporzione si otteneva invece nel riscaldamento del tartrato acido di anilina. Ciò dimostrerebbe che malgrado l'elevata temperatura il tartrato acido di p-amidofenolo non subisce alcuna dissociazione prima della fusione. Ma la cosa potrebbe anche interpretarsi altrimenti. Nella disidratazione del tartrato acido di p-fenetidina io ho osservato che scaldando questo sale sopra i 200° esso fonde perdendo acqua per tosto risolidificarsi e fondere una seconda volta con ulteriore perdita di acqua. Il prodotto della reazione è in tal caso esclusivamente imide in parte racemizzata. Si potrebbe quindi supporre che alla elevata temperatura di disidratazione del tartrato acido del p-amidofenolo non sia più stabile l'amide, che formandosi in tali condizioni perderebbe su-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Napoli negli anni 1915-16.

bito acqua per dare l'imide. Nel nostro caso poi è da aspettarsi una racemizzazione trascurabile non essendovi passaggio per lo stato liquido.

d-Tartrato di p-amidofenolo.

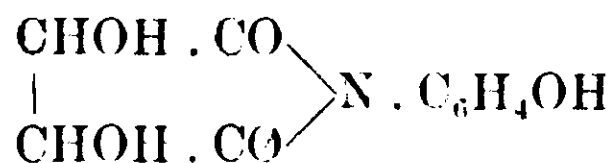
$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,COONH_3\,.\,C_6H_4OH \\ | \\ CHOH\,.\,COOH \end{array}$$

Preparazione. — In una soluzione alcoolica calda di acido d-tartrico si versa agitando una soluzione alcoolica diluita e calda di p-amidofenolo ridistillato nel vuoto.

Si separano subito abbondanti scaglie leggermente colorate, che raccolte alla pompa e lavate con alcool freddo diventano perfettamente incolore. Si fondono a 232° (corr.). Il rendimento è quantitativo.

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,4128 di sostanza diedero cc. 18,4 di azoto a 17° e 753 mm; su cento parti in peso:

	Trovato	Calc. per $C_{10}H_{13}O_7N$
N %	5,19	5,4

p-Ossifeniltartrimide.

$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,CO\diagdown \\ |\qquad\qquad\quad >N\,.\,C_6H_4OH \\ CHOH\,.\,CO\diagup \end{array}$$

Preparazione. — Si scalda il sale acido per un tempo sufficiente a circa 200° nel vuoto secco. L'operazione venne eseguita in un apparecchietto di vetro che consta essenzialmente di due parti: di un tubo cilindrico A che si adatta con chiusura a smeriglio ad un altro B leggermente piegato e portante un cannello laterale C con un rubinetto di chiusura. Nel tubo A si pone il sale, nello spazio B dell'anidride fosforica, per C si fa il vuoto e si chiude il rubinetto. La parte A si introduce in un termostato riscaldato con vapore di nitrobenzolo e la cui temperatura interna è di circa 200°. A questa tem-

peratura il tartrato si rammollisce, cede acqua, che si vede distillare in B, assumendo un colore giallo chiaro verdastro. Si vede nettamente quando la trasformazione è finita, perchè cessa l'emissione di acqua. Il prodotto si purifica una prima volta dall'acido acetico glaciale, poi si tratta con acqua bollente, in cui si scioglie e da cui cristallizza per raffreddamento in lunghi aghi setacei incolori che si fondono a 299° (corr.) con sviluppo gassoso.

A differenza della feniltartrimide la p-ossifeniltartrimide non viene saponificata dall'acqua bollente, sicchè per evaporazione delle acque madri si riacquista tutta inalterata l'imide.

Solubilità in alcool metilico. — Gr. 6,7488 di soluzione satura a 13° diedero gr. 0,1966 di residuo; in 100 gr. di soluzione sono quindi contenuti gr. 2,913 di p-ossifeniltartrimide.

Potere rotatorio. — I. Per una soluzione in alcool metilico contenente gr. 0,3622 di sostanza attiva in 100 cc. di soluzione si ebbe alla $t^0 = 20^0$ e alla luce del sodio con un tubo polarimetrico di 2 dcm una rotazione assoluta $\alpha = 52'$ da cui si deduce:

$$[\alpha]_D^{20} = +119^0,64 \quad \text{ed} \quad [M] = +267^0,0$$

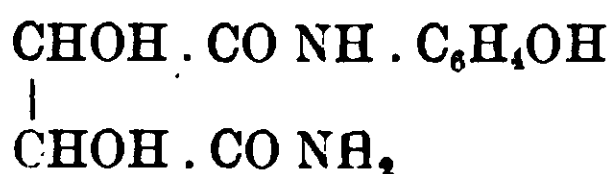
II. Per una soluzione in alcool metilico essendo $c = 0,7364$ in 100 cc. di soluzione, $l = 3$, $t^0 = 15^0$, si ebbe una rotazione specifica $\alpha = 2^0 40'$ da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = +120^0,7 \quad \text{e} \quad [M] = +269^0$$

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,2486 di sostanza diedero cc. 13,8 di azoto a 16° e 751 mm; cioè su cento parti in peso:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9O_5N$
N %	6,50	6,28

d-Monoossifeoiltartramide.

$$\begin{array}{l} CHOH \,.\, CO\,NH \,.\, C_6H_4OH \\ | \\ CHOH \,.\, CO\,NH_2 \end{array}$$

Preparazione. — Si scioglie la p-ossifeniltartrimide in ammoniaca concentrata, in cui è solubilissima, si scalda a 100°, si acidifica con acido solforico diluito e si lascia raffreddare; cristallizza in begli aghi prismatici la diamide monosostituita. Si può ripurificare dall'alcool assoluto dove è poco solubile e da cui si depone come polvere cristallina bianchissima.

La diamide si può preparare anche sciogliendo l'imide in alcool metilico e facendo arrivare nella soluzione metilica concentrata e calda ammoniaca gassosa secca. Per raffreddamento si depone la diamide in aghi bianchissimi, che si fondono a 227° (corr.).

Solubilità in alcool metilico. — Gr. 5,8464 di soluzione satura a 15° lasciarono gr. 0,0924 di residuo. In 100 gr. di soluzione sono contenuti gr. 1,58 di amide.

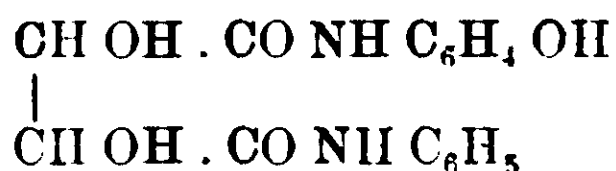
Potere rotatorio. — Per una soluzione in alcool metilico contenente gr. 0,8408 di sostanza attiva in 100 cc. di soluzione si ebbe a $t^0 = 15^0$ e con un tubo polarimetrico di dcm $= 3$ una rotazione assoluta $\alpha = 3^0 53'$, da cui si calcola:

$$[\alpha]_D^{15} = +154^0 \text{ e } [M] = +370^0$$

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,1672 di sostanza diedero cc. 17,3 di azoto a 18° e 746 mm; per cento parti in peso:

	Trovato	Calcolato per
N %	11,91	11,67

d-Monoossidifeniltartramide.

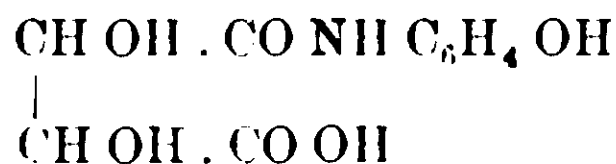
$$\begin{array}{l} CH\,OH\,.\,CO\,NH\,C_6H_4\,OH \\ | \\ CH\,OH\,.\,CO\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

Preparazione. — Si scalda la d-monoossifeniltartramide a 150° in presenza di anilina. Cristallizza da acido acetico glaciale in candidi aghi setacei. Si fonde a 253° (corr.).

Solubilità in alcool metilico. — Gr. 5,4561 di soluzione satura a 15° diedero gr. 0,0863 di residuo; in 100 gr. di soluzione sono quindi contenuti gr. 1,582 di sostanza disciolta.

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,1223 di sostanza diedero cc. 9 di azoto a t° = 18° e alla pressione di mm. 755: su cento parti in peso:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{16}O_5N_2$
N %	8,55	8,86

Acido p-ossifeniltartrammico.

$$\begin{array}{l} CH\,OH\,.\,CO\,NH\,C_6H_4\,OH \\ | \\ CH\,OH\,.\,CO\,OH \end{array}$$

Preparazione. — Si scalda brevemente la p-ossifeniltartrimide nella quantità teorica di KOH 2N poi si acidifica con acido cloridrico concentrato; per raffreddamento cristallizza l'acido ammico. Ricristallizzandolo dall'acqua si presenta in belle tavole esagonali leggermente colorate, dall'acido acetico glaciale si ottiene in tavole candide. Si fonde a 218 (corr.). Se il riscaldamento si effettua lentamente l'acido si trasforma nell'imide senza fondere.

Solubilità in acqua. — Gr. 9,9767 di soluzione satura a 14° diedero per evaporazione un residuo di gr. 0,4205; in 100 gr. di soluzione sono quindi contenuti gr. 4,215 di acido ammico.

Potere rotatorio. — Per una soluzione in acqua contenente gr. 0,5504 di sostanza attiva in 100 cc. di soluzione si ebbe alla t° = 14°

e con un tubo polarimetrico di 4 dcm. una rotazione $\alpha = 2^0,23^0$, da cui si calcola:

$$[\alpha]_D^{14} = +108^0,3 \text{ e } [M] = +261.0$$

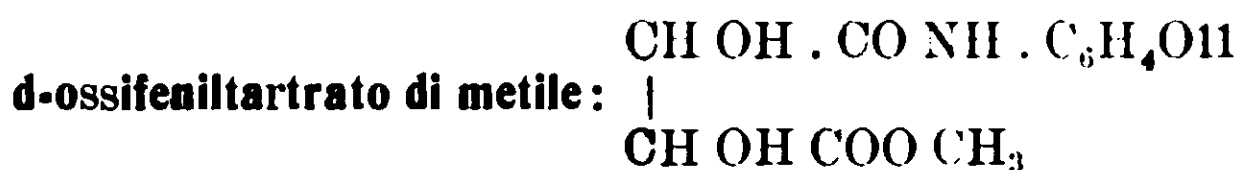
Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,3181 di sostanza diedero cc. 15.2 di N a $t^0 = 16^0$ e mm. = 751; quindi su cento parti in peso:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}O_6N$
N %	5,59	5,8

Eteri dell'acido p-ossifeniltartrammico.

Preparazione. — Si scioglie l'imide nell'alcool corrispondente all'etere che si vuol ottenere e nella soluzione concentrata e calda si fa pervenire per pochi secondi acido cloridrico gassoso secco. Si versa la soluzione in recipiente aperto e si lascia evaporare in essiccatore, finchè gli eteri solubilissimi si depongono. Si ricristallizzano da acido acetico glaciale, in cui sono pure molto solubili.

d-ossifeniltartrato di metile:

$$\begin{array}{l} CH\,OH\,.\,CO\,NH\,.\,C_6H_4OH \\ | \\ CH\,OH\,COO\,CH_3 \end{array}$$

Si presenta in aghi incolori, che si fondono a 206° (corr.) svolgendo alcool metilico e formando l'imide primitiva solida, che poi si fonde di nnovo a 296° (corr.).

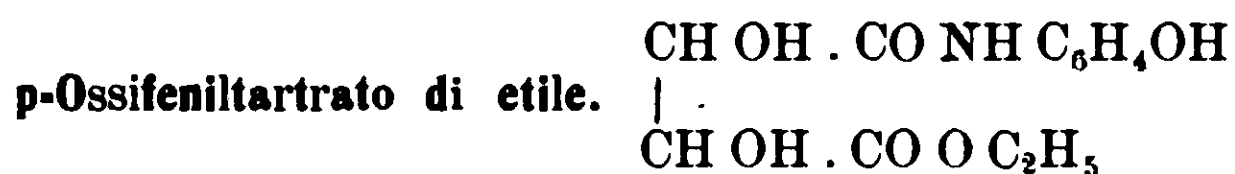
Potere rotatorio. = Per una soluzione in alcool metilico contenente gr. 0.3884 di sostanza attiva in 100 cc. di soluzione si ebbe a $t^0 = 14^0$ e con un tubo polarimetrico di 4 dcm. una deviazione $\alpha = 1,42'$ da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = +109^0,5 \text{ e } [M] = +279^0$$

Determinazione del metossile secondo Zeisel. — Gr. 0,3481 di etere diedero gr. 0,3204 di ioduro d'argento, corrispondenti a gr. 0,0423 di metossile; su cento parti in peso.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}O_6N$
CH_3O %	12,38	12,15

p-Ossifeniltartrato di etile.

$$\begin{array}{l} CH\,OH\,.\,CO\,NH\,C_6H_4OH \\ | \\ CH\,OH\,.\,CO\,O\,C_2H_5 \end{array}$$

Laminette bianche, opache, fondentisi a 118° (corr.).

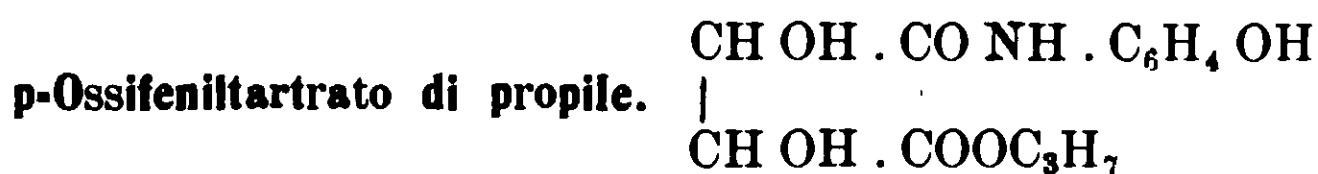
Potere rotatorio in alcool metilico. — Per una soluzione contenente gr. 0,3472 di sostanza attiva in 100 cc. di soluzione si ebbe con un tubo polarimetrico di 4 dcm. alla temperatura di 15°, $\alpha = 1°28'$ da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = +106°,1 \quad e \quad [M] = +284°,5$$

Determinazione dell'etossile. — Gr. 0,2871 di sostanza produssero gr. 0,2514 di ioduro d'argento, corrispondenti a gr. 0,04819 di metossile; su cento parti in peso.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{15}O_6N$
C_2H_5O %	16,41	16,79

p-Ossifeniltartrato di propile.

$$\begin{array}{l} CH\,OH\,.\,CO\,NH\,.\,C_6H_4\,OH \\ | \\ CH\,OH\,.\,COOC_3H_7 \end{array}$$

Tavole rombiche incolori, che si fondono a 133° (corr.) in un liquido limpido incoloro.

Potere rotatorio in alcool metilico. — Per una soluzione metilica contenente gr. 0,4016 di sostanza attiva in 100 cc. di soluzione si ebbe a $t^0 = 15°$ e $l = 4$ $\alpha = 1°40'$ da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = +103°8 \quad e \quad [M] = +294°$$

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,3593 di sostanza diedero cc. 14,5 di azoto a 18° e alla pressione di 753 mm; su cento parti in peso.

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{17}O_6N$
N %	4,59	4,94

Terni. — Stabilimenti «Idros».

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice «Italia», Corso Umberto I, 20

Studi di cinetica chimica.

Nota di UGO PRATOLONGO.

Raccolgo in queste pagine i risultati di un'indagine, alla quale mi sono assiduamente dedicato in questi ultimi anni.

Nel concetto primitivo del lavoro, questi non dovevano andar disgiunti da un estesa indagine sperimentale, cui schiudono la via i risultati conseguiti nell'indagine presente. I più recenti svolgimenti chimico-cinetici dovuti al *Marcelin* da una parte e dall'altra la difficoltà d'intraprendere ora una ricerca sperimentale per ampiezza adeguata all'importanza e alla complessità del problema mi hanno peraltro indotto a far precedere la conoscenza della costruzione dottrinale. che è oggetto di queste pagine, nella speranza ch'essa possa costituire fin d'ora un valido mezzo di coordinazione scientifica. Essa trova d'altra parte nel dominio dei fatti e delle conoscenze acquisite assai larga base conoscitiva e sperimentale da potersi considerare sin d'ora non solo come costruzione definitiva o solo in parte caduca, ma anche come base di svolgimenti ulteriori.

Rendo amaggio ai nomi di Maxwell, di Boltzmann e di Gibbs, l'opera dei quali costituisce il fondamento della meccanica statistica, dalla qnale si svolge la dottrina, ch'è oggetto del presente lavoro; rendo omaggio alla memoria di R. Marcelin, che primo nello studio dei fenomeni chimico-cinetici ha segnato la via all'applicazione dei risultati della meccanica gibbsiana.

1\. — Lo sviluppo della chimica cinetica, limitato alla sua parte formale, che racchiude l'intera chimica cinetica odierna, ebbe carattere essenzialmente induttivo. Il postulato dell'azione di massa, onde moveva già sostanzialmente il *Wilhelmy* e ch'è posto oggi generalmente a base delle trattazioni di chimica cinetica, vuol essere considerato, da un punto di vista strettamente logico, anzichè come postulato quale, risultato delle ricerche sperimentali chimico-cinetiche.

Nè a tale modo di considerare la legge dell'azione di massa nel dominio chimico-cinetico contrasta il suo fondamento statistico; il quale, mentre può appena conferire qualche evidenza al postulato

stesso, lascia del tutto nell'ombra i rapporti quantitativi, che legano la legge di reazione alla natura dei reagenti e alle condizioni di reazione — il mezzo, la temperatura, ecc.

Considerata la termodinamica ne' suoi limiti classici di scienza degli stati finali o d'equilibrio, è chiaro che la soluzione del problema chimico-cinetico non può scendere nè dalla termodinamica classica nè dalla teoria cinetica dei gas, pur considerata in largo senso; sì l'una che l'altra non comprendono infatti che alcuni dei termini del problema.

La soluzione del quale è legata evidentemente, come è stato del resto ripetutamente rilevato, al costituirsi di una dinamica generale, con limiti assai più estesi di quelli della termodinamica classica; tale dinamica generale comprenderà necessariamente, come casi singolari la termodinamica classica e la termodinamica dei fenomeni irreversibili.

Scende dalla relazione così sommariamente definita l'impossibilità di costruire una dottrina chimico-cinetica su basi termodinamiche; il che consente di considerare sin d'ora nella loro vera luce le dottrine chimico-cinetiche di carattare termodinamico sino ad ora proposte; il significato e il valore delle quali saranno esaminati nelle pagine che seguono in base ai risultati, che sono per essere conseguiti in questo lavoro.

I termini del problema chimico-cinetico, considerato nella sua complessità, erano già stati acutamente scorti sia dal *van't Hoff* (1) che dall' *Arrhenius* (2) e la nota ipotesi esplicativa di quest'ultimo costituisce il primo e più notevole tentativo di rappresentazione dei fenomeni chimico-cinetici. Di recente il *Job* (3) ha posto il problema generale chimico-cinetico con singolare chiarezza.

Il primo tentativo di carattere più propriamente deduttivo è peraltro dovuto al *Goldschmidt* (4), il quale movendo dalle considerazioni stesse del *van't Hoff* e dell'*Arrhenius*, assume « che di tutte le molecole di una massa gassosa reagiscono solo quelle la cui ve-

(1) Études de dynamique chimique, Amsterdam, 1884, pag. 115 e seg. Vorles über theor. und phys. Chemie, voi I, p. 187, II Ediz., 1901.

(2) Zeitsch. Phys. Chemie, *4*, 231 (1889).

(3) Revue de Métaphysique et de Morale, *19*. 897 (1911).

(4) Inaugurai Dissert. Breslau. 1907.

locità raggiunge o supera un valore determinato », Da questo postulato e dalla legge di ripartizione delle velocità di *Maxwell,* il *Goldschmidt* giunge attraverso ad alcune semplificazioni ad un' « isocra chimico-cinetica » che ripete approssimativamente la forma stessa di quella del *van't Hoff,* considerata nella sua espressione generale.

Un postulato non dissimile era stato formulato un ventennio prima dal *Jäger* (1) per giungere, attraverso alle equazioni cinetiche alle condizioni di equilibrio chimico. Lo studio del problema dal punto di vista cinetico avrebbe condotto ad accertare immediatamente la fallacia del postulato (2); comunque il tentativo, pur seguendo i metodi della dinamica classica, ebbe carattere e significato statico.

Giova notare inoltre che la possibilità di giungere alle equazioni chimico-cinetiche dalla legge di distribuzione di *Maxwell* era già stata chiaramente rilevata da *van der Waals* (3).

Maturavano e si svolgevano d'altra parte i tentativi, che potremmo indicare come termodinamici e che ebbero la loro più notevole espressione nella dottrina di *Trautz* (4). In un estesa serie di lavori dedicati a questo argomento, il Trautz assume che la condizione di reagibilità molecolare risieda essenzialmente nella scissione preliminare dei reagenti o in reazioni intermedie, che a quella possano essere assimilate; l'ipotesi svolta in base alle note relazioni termodinamiche sugli equilibri chimici, conduce ad una relazione chimico-ci-

(1) Ber. wiss. Akad. Wien, *100,* 1182 (1891); *104,* 671 (1805).

(2) Alludo al fatto che i due postulati di Jäger o di Goidschmidt escludono evidentemente dalla cerchia dei fatti da loro definiti i fenomeni catalitici e i fenomeni fotochimici: in altre parole non troverebbero applicazione che nei fenomeni che escludono tipicamente le azioni catalitiche e fotochimiche, come ad esempio i fenomeni di fusione, di evaporazione ecc. Il postulato di Jäger è inoltre in contrasto col fatto che un aumento di temperatura aumenta nella stessa misura la velocità delle due reazioni antagoniste, che si svolgono in uno stesso sistema.

(3) Lehrb. der Thermodynamik, I, 176. Del meccanismo di reazione chimica, riferito all'equazione di distribuzione del Maxwell, hanno tentato rappresentazioni parziali G. Baume, (Archives des Sc. Phys. et Nat., *36,* 439-442, 1913) e J. Duclaux, (C. R., *152,* 1170, [1911]).

(4) Zeitschr. Phys. Ch., *66,* 496 (1909); *67,* 93 (1909); *68,* 295, 637 (1909); *76,* 129 (1911). Zeit. Elektroch., *15,* 692 (1909), *18,* 513 (1912); *19,* 784 (1913).

netica, che, formalmente almeno, non differisce dalla formola generale di van't Hoff [1].

Movendo frattando da considerazioni termodinamiche, poste in relazione alla legge di distribuzione del *Maxwell*, era già riuscito dopo qualche tentativo al *Kohnstamm* [2] di porre in evidenza il «significato cinetico del potenziale termodinamico» e quindi le relazioni fra potenziale termodinamico e velocità di reazione.

L'insufficienza delle dottrine puramente termodinamiche e cinetiche è scorta chiaramente dal *Berthoud* [3], che, dopo aver esposto criticamente i tentativi cinetici e termodinamici precedenti, giunge con felice intuizione alla conclusione, già additata dal *Job*, sebbene in forma meno rigorosa, che le condizioni di reagibilità molecolare debbono essere ricercate nel campo delle variabili interne della molecola.

Alla soluzione del problema, considerato nei suoi termini fondamentali, doveva giungere finalmente *R. Marcelin* [4]. Dopo aver fissato in base ad analogie e per tentativi la forma della relazione, che lega la velocità di reazione al potenziale chimico e all'affinità — in ordine di tempo il risultato precede quello analogo di *Kohnstamm* e *Scheffer* — il *Marcelin*, con geniale integrazione dei tentativi precedentemente compiuti nello stesso indirizzo, ha ricondotto per la prima volta la espressione chimico cinetica così ottenuta al teorema di ripartizione di *Boltzmann-Gibbs*.

Lo studio delle relazioni chimico-cinetiche in base alla meccanica gibbsiana, ha condotto il Marcelin al concetto di un'*energia critica molecolare* che come nei postulati precedenti di *Jäger*, *di Goldschmidt*, di *Berthoud*, limita le condizioni di reagibilità mole-

(1) Un esame più approfondito del significato e del valore delle dottrine cinetiche e termodinamiche accennate non s'addice all'indole del presente lavoro. Nel riassunto critico del Berthoud tale esame è condotto con molta chiarezza.

(2) Kohnstamm, Konink. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Proced. 23 Febb. 1911, p. 778. Kohnstamm e Scheffer, ibid. pag. 789.

(3) Journ. de Chimie Physique, *10*, 573 (1912).

(4) Contribution á l'etude de la cinétique physico-chimique. Thèse, Paris 1914. In questo lavoro sono raccolte e svolte le idee che l'autore aveva precedentemente accennate in diverse pubblicazioni. C. R., *151*, 1052-55 [1910], *157*, 1419-22 [1913]; *158*, 407-409 [1914]; Journ. de Chimie Phys., *9*, 399-415 [1911]; *12*, 451-60 [1914].

colare, ma che ha su tali postulati il vantaggio fondamentale, di una comprensione completa dei termini del problema stesso, in quanto muove finalmente da una dinamica che comprende necessariamente tutti i termini del problema stesso.

Informando lo svolgimento delia sua dottrina ai concetto superato [1] di una velocità di reazione proporzionale al potenziale chimico nel senso di *Gibbs*, il Marcelin ha peraltro ristretto ad un piccolo dominio del campo chimico cinetico il valore delle sue deduzioni. Nè il *Marcelin* si è posto il problema se e quanto lo schema, cui è giunto con così acuta intuizione, fosse ancora conciliabile con la termodinamica classica, onde trae ancora il concetto di potenziale.

L'esame del problema e delle sue condizioni persuade agevolmente che la dottrina chimico cinetica, che dobbiamo alla geniale intuizione del *Marcelin*. è suscettibile di uno sviluppo ben più esteso e profondo; tale è lo scopo cui è volto il presente lavoro [2].

2. — La costruzione di una dottrina chimico-cinetica di carattere generale richiede quindi anzitutto, come appare dalle considerazioni, che precedono, che siano definite le condizioni di reagibilità molecolare.

Tale definizione può essere tratta egualmente e dalle dottrine dinamico-molecolari e dalle dottrine meccanico-statistiche. Uno svolgimento fondato sulle dottrine meccaniche-statistiche di *Gibbs* ha il vantaggio di una maggiore generalità e di un più limitato contenuto ipotetico; lo svolgimento fondato sulle dottrine dinamico-molecolari appare legato, sebbene non necessariamente, ai modelli atomici, che lo hanno suggerito ed ha per sè il vantaggio di una intelligenza più immediata.

Dando alla dottrina, ch'è per essere svolta nelle pagine, che seguono, fondamento meccanico-statistico, si vuole solo serbare ad

[1] Nel seguito di questo lavoro saranno esposte le ragioni, che escludono o rendono di utilità nulla, da nu punto di vista generale, la relazione così posta fra potenziale chimico e velocità di reazione.

[2] Allo svolgimento ulteriore dell'idea fondamentale di R. Marcelin, ha portato recentemente un interessante contributo A. Rice; del quale peraltro non è sinora pubblicata che una notizia sommaria (Report. of the British Ass. of Adv. of Science, 1915 p. 369) e un cenno anche più breve nei lavori recenti di W. C. Lewis sulla catalisi.

essa la sua generalità. Le ipotesi di carattere dinamico-molecolare, che ne possono essere tratte, gioveranno ad agevolare l'intelligenza dei risultati conseguiti e a suggerire gli svolgimenti ulteriori.

PARTE I. — I fondamenti chimico-cinetici.

3. — Un sistema dotato di n gradi di libertà è definito nella dottrina di *Gibbs* [1] *dalle coordinate generalizzate* $q_1, q_2 \dots q_n$, *dalle velocità generalizzate* $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots \dot{q}_n$, *dai momenti*

$$F_1\, dq_1 + F_2\, dq_2 + \dots + F_n\, dq_n \qquad 1)$$

delle *forze generalizzate* $F_1, F_2 \dots F_n$ e dagli *impulsi generalizzati* $p_1, p_2 \dots p_n$ definiti dalle equazioni

$$p_1 = \frac{d\varepsilon_p}{d\dot{q}_1},\ p_2 = \frac{d\varepsilon_p}{d\dot{q}_2},\ \text{ecc.}$$

nelle quali ε_p rappresenta l'*energia cinetica* del sistema.

Le equazioni di *Lagrange* e di *Hamilton* dànno

$$\dot{q}_1 = \frac{d\varepsilon_p}{dp_1},\ \dot{p}_1 = -\frac{d\varepsilon_p}{dq_1} + F_1,\ \text{ecc.} \qquad 2)$$

Se l'espressione 1) è un differenziale esatto, se le forze sono cioè conservative, si può porre, indicando con ε_q una funzione delle coordinate che si può chiamare *energia potenziale* del sistema

$$F_1 = \frac{d\varepsilon_q}{dq_1},\ F_2 = \frac{d\varepsilon_q}{dq_2},\ \text{ecc.}$$

Indicando ora con ε l'*energia totale* del sistema

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q\,.$$

le eguaglianze 2) possono essere scritte

$$\dot{q}_1 = \frac{d\varepsilon}{dp_1},\ \dot{p}_1 = \frac{d\varepsilon}{dq_1}\,.$$

(1) J. W. Gibbs, Elementary principles in statistical mechanic. New Haven, 1914. La prima edizione risale al 1902.

Prendendo a considerare un grande numero di sistemi indipendenti, di identica natura ma in differenti condizioni di configurazione e di velocità o, per usare l'espressione del Gibbs, in differenti *fasi*, il Gibbs definisce l'*elemento d'estensione in fase*, dato dal prodotto

$$dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n$$

e la *densità di fase* D, il cui prodotto per l'elemento d'estensione in fase esprime il numero dei sistemi appartenenti alla fase considerata.

Il rapporto fra il numero dei sistemi compresi fra due limiti qualsiansi e il numero complessivo dei sistemi è dato dall'integrale

$$\int \ldots \int P \, dp_1 \ldots dp_n$$

in cui P è posto in luogo del rapporto $\frac{D}{N}$ fra la densità di fase e il numero totale dei sistemi.

Il prodotto

$$P \, dp_1 \ldots dq_n$$

esprime evidentemente la *probabilità* che un qualunque sistema dell'insieme si trovi nell'elemento di fase.

Il Gibbs índica P col nome di coefficiente di probabilità della fase considerata, e il suo logaritmo naturale η col nome di *esponente probabilità*.

Delle distribuzioni possibili nei sistemi conservativi in equilibrio statistico, il Gibbs ha considerato come singolarmente importante dal punto di vista termodinamico la distribuzione in fase per la quale l'esponente di probabilità è una funzione lineare dell'energia e precisamente la distribuzione

$$\eta = \log P = \frac{\psi - \varepsilon}{\theta}$$

oppure

$$P = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}}$$

ove θ e ψ sono costanti e θ è positivo [1]. θ e ψ hanno le dimensioni di una energia; ψ può essere definita come l'energia per la quale il

[1] Nel lavoro di Gibbs tale distribuzione è indicata coi nome di « distribuzione canonica ».

coefficiente di probabilità ha il valore *uno;* θ ha proprietà analoghe a quelle della temperatura nella termodinamica classica.

In un insieme di sistemi nel quale la distribuzione in fase sia quella ora definita la frazione compresa entro limiti determinati è data dall'integrale multiplo

$$\int \cdots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} dp_1 \ldots dq_n$$

preso fra tali limiti.

Se si indica ora con V l'estensione in fase al disotto di un determinato valore dell'energia che indicheremo con ε, si ha

$$V = \int \cdots \int dp_1 \ldots dq_n$$

ove l'integrazione vuol essere estesa a tutte le fasi per le quali la energia ha un valore inferiore ad ε.

Se si pone ora

$$\varphi = \log \frac{dV}{d\varepsilon}$$

l'estensione in fase compresa fra due limiti qualunque ε' e ε'' è data dall'integrale

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\varphi} d\varepsilon$$

La probabilità che l'energia di un sistema qualsiasi sia compresa fra due limiti ε' e ε'' è data dall'integrale

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\varepsilon} + \varphi} d\varepsilon .$$

Se N è il numero dei sistemi di cui è formato il complesso considerato — la costante di Avogadro in un sistema gassoso — il numero dei sistemi la cui energia è compresa fra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ è

$$N e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi} d\varepsilon .$$

L'espressione

$$N e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

è indicata dal Gibbs col nome di *densità in energia*.

4\. — I risultati della meccanica gibbsiana, che sono esposti riassuntivamente nelle pagine precedenti, possono costituire, come ha dimostrato il *Marcelin* per la prima volta, il fondamento di una soluzione meccanico-statistica del problema chimico-cinetico.

Si deve assumere a tale scopo, rispondentemente ai risultati delle analisi citate di *Job* e di *Berthoud*, che le condizioni di reagibilità molecolare risiedano, non nella velòcità molecolare, definita dalla teoria cinetica dei gas, ma nelle coordinate generalizzate, o in una loro funzione, dei sistemi atomici e molecolari.

Seguendo tale indirizzo porremo a base della dottrina chimico-cinetica, ch'è per essere svolta nelle pagine che seguono, il postulato seguente:

La condizione di reagibilità molecolare è data da un valore determinato dell'energia del sistema molecolare, considerata dal punto di vista della meccanica gibbsiana.

Si assume con ciò, in altre parole, che in ogni sistema atomico-molecolare un valore determinato dell'*energia* segni il limite superiore di stabilità del sistema. Per brevità, seguendo l'esempio del *Marcelin*, indicheremo tale valore col nome di *energia critica* del sistema.

Giova notare che la scelta dell'energia quale funzione caratteristica delle condizioni di reagibilità molecolare non ha alcun carattere di necessità; molte altre funzioni delle coordinate generalizzate possono rispondere egualmente ai bisogni del problema; nè, come è facile scorgere, la scelta stessa implica che l'energia sia veramente la funzione caratteristica cercata; è sufficiente dal punto di vista del presente lavoro ch'essa risponda al contenuto formale del problema ed abbia nello stesso tempo carattere economico.

La relazione, che lega la distribuzione dell'energia alla velocità di reazione in un sistema chimico, può allora essere espressa in base al postulato precedente nel seguente modo:

In un sistema chimico le molecole che reagiscono ad ogni istante sono quelle la cui energia ha raggiunto il valore critico.

5. — Da tale postulato e dai risultati della meccanica gibbsiana può esser tratta agevolmente la soluzione generale del problema chimico-cinetico.

Se il complesso considerato contiene N sistemi, il numero dei sistemi la cui energia è compresa fra i limiti ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ è dato, nella distribuzione considerata dal Gibbs, dall'espressione

$$N e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi} d\varepsilon$$

Se la reazione è di primo grado, se il processo chimico elementare si svolge cioè con velocità proporzionale alla concentrazione

$$-\frac{dC}{dt} = k C,$$

e se con ε rappresentiamo l'*energia critica* definita dal postulato precedente, la velocità di reazione nel sistema considerato, definita dal coefficiente k, sarà

$$k = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}.$$

Se la reazione è di grado superiore al primo, in genere di grado n, se la velocità del processo chimico elementare segue cioè la relazione

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n,$$

la *forma* della relazione chimico-cinetica fondamentale non muta; lo svolgimento cinetico della reazione sarà retto infatti dalla relazione

$$k = e^{n\left(\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi\right)}$$

che ripete, dal punto di vista formale, la relazione precedente.

Considerate le relazioni, che nella meccanica gibbsiana, legano il modulo θ, le funzioni ψ e φ rispettivamente alla temperatura, all'energia media e all'entropia del sistema e limitate per ora le nostre considerazioni ai sistemi pei quali tale rispondenza è verificata almeno in modo approssimato, appare chiaramente che la relazione testè stabilita non differisce essenzialmente, comprende anzi le note relazioni chimico-cinetiche di carattere induttivo.

6. — La relazione chimico-cinetica tratta dal postulato precedente può esser posta a base dell'ulteriore svolgimento delle dottrine chimico-cinetiche.

Tradotta nella forma

$$\log k = \frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi \qquad 1)$$

essa ripete la forma della nota relazione chimico-cinetica di *van't Hoff* nella sua forma più generale ([1]).

([1]) Per ciò che riguarda l'attribuzione delle diverse isocore chimico-cinetiche di carattere induttivo è occorso nella letteratura chimica qualche equivoco. Esaminando alcune serie di dati sperimentali, l'*Arrhenius* (l. c.) ha dimostrato che nella formula di carattere generale data dal *van't Hoff* (Études, 1884 pag. 115)

$$\frac{d \log k}{d\,T} = \frac{A}{T^2} + B$$

dove A e B possono ancora essere funzione di T, B è solitamente nullo. Si ha allora, per integrazione.

$$\log k = -\frac{A}{T} + \text{cost}$$

e, eliminando la costante

$$\log \frac{k_1}{k_2} = A \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

Tali le due relazioni che nel presente lavoro sono indicate coi nomi di *van't Hoff-Arrhenius*.

In essa, fatto corrispondere il modulo θ alla temperatura assoluta, la funzione φ all'entropia e ψ all'energia media molecolare, si può assumere che ψ vari linearmente con la temperatura θ; l'espressione di ψ in funzione di θ può mettersi allora sotto la forma

$$\psi_\theta = \psi_0 + C\theta \qquad 2)$$

dove C rappresenta il calore specifico del sistema.

All'espressione di φ in funzione di θ può esser data la forma generale

$$\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{1}{\theta}\frac{dQ}{d\theta}$$

dove $\frac{dQ}{d\theta}$ rappresenta ancora il *calore specifico* C del sistema, che, in un primo grado di approssimazione, possiamo considerare indipendente dalla temperatura. Si giunge allora per integrazione alla relazione

$$\varphi = C \log \theta + \varphi_1 \qquad 3)$$

nella quale φ_1 è una costante e rappresenta l'entropia dei sistema alla temperatura $\theta = 1$.

Se nella relazione di carattere generale dato da *van't Hoff* si pone $B = 0$ e A viene sviluppato in serie di potenze

$$A = A_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots$$

la formula integrale prende allora la forma

$$\log k = -\frac{A}{T} + \alpha \log T + 2\beta T + \ldots + \text{cost.}$$

La formula che scende questa ponendo $\beta = 0$ e che viene solitamente trascritta nella forma

$$\log k = -\frac{A}{T} + B \log T + C$$

viene nella letteratura chimica attribuita a *Kooij*. Non interessano dal punto di vista del presente lavoro le relazioni induttive di *Berthelot*, di *Harcourt* e *Esson*, ecc.

Dalle relazioni 1) 2) e 3) scende allora

$$\log k = \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + C \log \theta + (C + \varphi_1) \qquad 4)$$

relazione nella quale ψ_0, φ_1, C e ε sono costanti proprie del sistema considerato, e che ripete esattamente la forma della relazione chimico-cinetica di *van't Hoff,* nella sua forma più generale (Kooij).

Se il termine $C \log \theta$ è piccolo di fronte a $\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta}$ ciò che approssimativamente è verificato per le reazioni che si svolgono a temperatura vicina all'ordinaria, la relazione 4) può allora essere scritta

$$\log k = \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}$$

nella quale forma ripete la relazione chimico-cinetica di *van't Hoff-Arrhenius,* nella sua forma più semplice.

Alla differenza $\psi_0 - \varepsilon$, ch'è una costante indipendente dalla temperatura e propria ad ogni reazione il *Marcelin* (l. c. pag. 124) ha dato il nome di *energia critica relativa.*

Derivata rispetto a θ, l'espressione precedente diventa

$$\frac{d \log k}{d\theta} = - \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta^2}$$

e riproduce in tale forma con approssimazione notevole l'espressione, cui è giunto il *Marcelin* (l. c. pag. 53), attraverso ad una laboriosa analisi, e che definisce per la prima volta una relazione fra il coefficente logaritmico di temperatura, l'energia media molecolare e l'energia critica.

Ne differisce solamente pel fatto che nell'espressione del *Marcelin* la costante ψ_0 è sostituita dall'energia media alla temperatura θ, mentre in questa ψ_0 rappresenta l'energia media del sistema allo zero assoluto; la differenza comunque, in base a molteplici considerazioni, vuol essere peraltro considerata assai piccola.

Una relazione di carattere deduttivo riesce così stabilita fra la velocità di reazione, le caratteristiche chimiche del sistema — l'energia media molecolare e l'energia critica — e le condizioni di reazione — la temperatura; sì che la determinazione sperimentale

della velocità di reazione o del rapporto fra i coefficienti di velocità a temperatura determinate consente di valutare l'energia critica relativa del sistema e per contro la conoscenza dell'energia critica relativa permette di desumere la velocità di reazione ad ogni temperatura.

7. — Avuto riguardo all'analogia formale già segnalata fra la relazione chimico-cinetica di carattere induttivo e quella testè svolta di carattere deduttivo, apparo chiaro che la relazione chimico-cinetica stabilita nelle pagine precedenti consente di definire razionalmente il significato fisico delle costanti, che entrano nella nota relazione chimico-cinetica di *van't Hoff*.

La costante A nella formula di *van't Hoff-Arrhenius* coincide infatti, come è facile rilevare dal confronto delle due relazioni, con l'*energia critica relativa* della reazione considerata e da noi indicata con la differenza $\psi_0 - \varepsilon$.

A questo stesso risultato era già giunto, virtualmente almeno, precorrendo di molto i risultati dell'indagine odierna, l'*Arrhenius* (l. c.) assumendo che le molecole «attive» reagenti in ogni istante in un sistema chimico fossero il prodotto di una reazione chimica in stato di equilibrio, regolata dall'isocora termodinamica di *van't Hoff*; la tonalità termica di tale reazione assume allora nel concetto di Arrhenius il posto della costante A nella relazione cinetica di *van't Hoff-Arrhenius*.

Il significato preciso di tale assunzione verrà esaminato nel seguito di questo lavoro.

Ad un risultato non dissimile è giunto più recentemente il *Trautz* (l. c.) assumendo, come si è già accennato, che ogni reazione chimica si svolga fra una serie di prodotti intermedi fra quelli finali; la somma delle tonalità termiche di tali reazioni intermedie apparirebbe al posto della costante A di *van't Hoff-Arrhenius*; ed anche questo risultato sarà oggetto di esame nelle pagine che seguono [1].

[1] Al concetto stesso che informa le ipotesi di *Arrhenius* e *Trautz* può essere ricondotta un'interessante indagine dovuta a *Skrabal*, ch'io peraltro non ho potuto conoscere che attraverso i riassunti pubblicati dalla Chem. Zeitung, voi. 35, pag. 604, 1911; vol. 37, pag. 1169, 1913.

8. — Presenta interesse notevole l'esame dell'andamento del coefficiente di velocità e della sua derivata prima rispetto alla temperatura, in funzione della temperatura stessa.

Dalla relazione fondamentale

$$k = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

si giunge in base alle assunzioni già stabilite alla relazione approssimata

$$k = e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

che, derivata rispetto alla temperatura, dà

$$\frac{dk}{d\,\theta} = - \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta^2} e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

appare da questa relazione, poi che $\psi_0 - \varepsilon$ è essenzialmente negativo, che per θ crescente da zero per valori positivi, il coefficente differenziale della velocità rispetto alla temperatura muove da zero, raggiunge un massimo, per tendere poi nuovamente e asintoticamente allo zero.

Il valore di θ per cui si raggiunge tale massimo, cui corrisponde un flesso nella curva dei coefficenti di velocità, è dato dal valore di θ, che annulla la derivata seconda

$$\frac{d^2 k}{d\,\theta} = \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta^4} e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}} (\psi_0 - \varepsilon + 2\,\theta)$$

cioè per

$$\theta_m = - \frac{\psi_0 - \varepsilon}{2}.$$

Una relazione assai semplice lega cioè la temperatura cui corrisponde il flesso nella curva dei coefficenti di velocità, quindi il valore massimo del coefficente differenziale di tale funzione rispetto alla temperatura, alla differenza fra energia molecolare media e energia critica, differenza alla quale il *Marcelin* ha dato il nome di *energia critica relativa.*

Se si ha peraltro riguardo al fatto che i valori di $\psi_0 - \varepsilon$ sono normalmente dell'ordine 10^4, pur presentando divergenze notevoli in più e in meno, appare chiaro che i valori di θ_m sono per lo più posti fuori del dominio sperimentale.

Nelle curve sperimentali dei coefficenti di velocità non compare quindi normalmente il flesso considerato, o compare solo quale espressione di influenze estranee perturbatrici.

Non meno interessante, dallo stesso punto di vista è lo studio dell'andamento del coefficente di temperatura solitamente considerato nelle indagini chimico-cinetiche e che è dato dal rapporto fra i coefficenti k_1 e k_2 corrispondenti alle due temperature θ_1 o θ_2, ponendo solitamente

$$\theta_1 - \theta_2 = 10^0.$$

Espresso in funzione della temperatura e dell'energia critica, col sussidio della relazione cinetica fondamentale, tale rapporto, che indichiamo qui con Γ, assume la forma

$$\Gamma = \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{(\psi_0 - \varepsilon)(\theta_2 - \theta_1)}{\theta_1 \theta_2}}.$$

È chiaro che per θ crescente da zero per valori positivi, Γ assume valori grandissimi e via via decrescenti sino al valore *uno*, cui tende asintoticamente (¹).

(¹) Se il postulato chimico-cinetico fondamentale ha validità generale, la costante $\psi_0 - \varepsilon$ ha valore *essenzialmente* negativo, in quanto esprime la quantità d'energia che dev'essere somministrata ad una molecola presa allo stato medio perchè diventi suscettibile a reagire. Ciò esclude evidentemente che il coefficente Γ di temperatura della velocità di reazione assuma valori inferiori ad *uno*, o, in altre parole, che possano darsi reazioni, la cui velocità decresce per crescenti temperature.

I due rilievi compiuti in questo ordine di fenomeni da *Skrabal* e *Weberitsch* (Ber. d. Chem. Ges, *47*, 117 1914) nella reazione fra iodati e ioduri e da *Padoa* e *Zazzaroni* (Rendic. Accad. Lincei, *25*, I, 810, 1916) in una reazione fototropica devono evidentemente essere ricondotti o al sovrapporsi di un fenomeno cinetico, con energia critica relativa *negativa*, ad un fenomeno di equilibrio con tonalità termica positiva, o, meno probabilmente, ad un meccanismo di reazione diverso da quello postulato inizialmente e che richiederebbe invece di fissare, quale condizione di reagibilità molecolare, un *valore massimo* dell'energia critica ε, in luogo di un *valore minimo*.

Questa relazione riesce confermata dalla vasta serie di dati sperimentali raccolti nel campo chimico-cinetico. Il fatto è generale ed è verificato sempre dalle reazioni gassose [1]; nelle reazioni che si compiono in seno ad un solvente il fatto persiste, ma si compone con le influenze proprie del solvente: così le reazioni, che si compiono in soluzione acquosa, rivelano anomalie chimico-cinetiche nell'intero campo che comprende le note singolarità costitutive che l'acqua presenta verso la temperatura di 4^0 (densità, viscosità, tensione superficiale, coefficiente di temperatura delle proprietà fisiche, ecc.) [2].

Considerata da un punto di vista qualitativo e dato il rapporto fra i valori dell'energia critica relativa e la costante esponenziale che entra nella relazione chimico-cinetica fondamentale, la relazione testè stabilita esprime evidentemente:

per una data temperatura le reazioni più lente, caratterizzate cioè da una maggiore energia critica relativa, hanno il maggiore coefficiente di temperatura: l'inverso avviene per le reazioni più rapide.

Questa regola, che fu già enunciata quale espressione empirica dei fatti sperimentali osservati, ha quindi carattere di validità generale, in dipendenza della relazione cinetica fondamentale, da cui deriva.

9. — L'ipotesi chimico-cinetica fondamentale, ch'è posta a base del presente svolgimento, è suscettibile di una rappresentazione spaziale, che ne agevola assai l'intelligenza e lo svolgimento ulteriore.

Nel campo rappresentativo ad n dimensioni (se n è il numero delle coordinate generalizzate del sistema) il sistèma chimico nel quale si svolge la reazione, costituito da N molecole in equilibrio statistico, è rappresentata da N punti in continuo movimento. Al centro dello sciame, definito nelle sue proprietà dalla meccanica gibbsiana. un punto in quiete rappresenta l'energia media del sistema, se il sistema è conservativo.

(1) Delle reazioni gassose studiate dal punto di vista cinetico fanno eccezione solamente la reazione di scomposizione dell'idrogeno fosforato (*Kooij*, Zeitschr. Phys. Ch.. *12*, 161, 1893) e la formazione dell'idrogeno solforato dagli elementi (*Bodenstein*, Zeitschr. Phys. Ch., *29*, 147, [1899]). Le ragioni dell'andamento anomalo dei coefficienti di temperatura in tali reazioni saranno esaminate nel seguito del presente lavoro.

(2) V. Trautz e Volkmann, Zeitschr. Phys. Ch., *64*, 53-88 (1908); *Quartaroli*, Gazz. Chim., *34*, I, 505, (1904).

Se nel sistema così definito si svolge una reazione chimica, il campo rappresentativo è diviso, in relazione all'ipotesi fondamentale chimico-cinetica, svolta nelle pagine precedenti, da una superficie, ch'è luogo geometrico dei valori critici dell'energia, definiti dal postulato fondamentale, e che, seguendo il *Marcelin* indicheremo col nome di *superficie critica.*

Il numero delle molecole reagenti in ogni istante è dato evidentemente dal numero delle molecole, che nell'istante stesso traversano la *superficie critica.* Se la reazione chimica è *limitata,* procede cioè sebbene con diversa velocità nei due sensi opposti, la velocità di reazione è data dalla differenza fra il numero di molecole, che attraversano la superficie critica in un senso e quello delle molecole, che la stessa superficie attraversano in senso opposto.

Può essere tratta direttamente da tale rappresentazione l'importante conseguenza che il valore dell'energia critica definito dal postulato fondamentale è comune ai due sistemi fra i quali si svolge la reazione considerata. Riferito alla rappresentazione spaziale testè accennata, ciò significa evidentemente che una stessà superficie critica limita il campo di stabilità dei due sistemi antagonisti.

10. — Nella relazione chimico-cinetica fondamentale, che nelle pagine precedenti è tratta dal postulato iniziale, si assume che la reazione, che si svolge in un sistema chimico, non lasci inalterata la distribuzione *in fase* voluta dalla meccanica gibbsiana, ma che il sistema stesso considerato in base alla rappresentazione spaziale testè esposta, sia esattamente limitato dalla superficie di energia critica ε.

A tale postulato, che sarà certamente solo in parte verificato dalla esperienza, può essere contrapposto un secondo: si può supporre che la reazione, che si compie nel sistema, lasci del tutto inalterata la distribuzione voluta dalla meccanica gibbsiana; il coefficiente k di velocità di reazione sarebbe dato allora evidentemente anzichè dall'espressione

$$e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + C \log \theta + \text{cost}}$$

dall'espressione

$$\int_{\varepsilon}^{\infty} e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + C \log \theta + \text{cost}} d\varepsilon = e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \log \theta + C \log \theta + \text{cost}}.$$

È giustificato assumere che nel fatto lo svolgersi di un processo chimico segua una relazione chimico-cinetica di forma intermedia e che può esser scritta

$$k = e^{\frac{\phi_0 - \varepsilon}{\theta} + c \log \theta + C \log \theta + cost}$$

e, ponendo $cost = \log a$

$$k = a\, \theta^{C + c}\, e^{\frac{\phi_0 - \varepsilon}{\theta}}$$

nella quale c è una costante caratteristica, propria ad ogni sistema e ad ogni reazione, e che per le reazioni di primo grado è compresa fra *zero* e *uno*. Il valore di C è dato dalla relazione 4) (vedi pag. 133).

Nel caso generale di una reazione di grado n la relazione assume la forma

$$k = e^{n \frac{\phi_0 - \varepsilon}{\theta} + n\, (C + c) \log \theta + cost.} \qquad 6)$$

La relazione così conseguita ripete formalmente la nota relazione chimico-cinetica di *van't Hoff* nella sua forma più generale (Kooij) e definisce per la prima volta il significato fisico delle costanti B e C nella formula di Kooij (v. nota pag. 131-132)

$$\log k = - \frac{A}{T} + B \log T + C\,.$$

La costante B non è infatti che la somma $C + c$ del calore specifico del sistema e del coefficiente c, proprio della reazione considerata, moltiplicata per l'indice n, che esprime l'ordine della reazione. La *costante* è data come appare dalla relazione 4) dalla somma dell'entropia del sistema alla temperatura assoluta *uno* è del calore specifico del sistema stesso, cioè dalla somma di due costanti che, seguendo il Nernst, possiamo sin d'ora indicare col nome di *costanti chimiche* del sistema.

Appare finalmente dall'esame della relazione stessa che la conoscenza sperimentale di una reazione chimica, che consenta di risolvere la relazione 6) rispetto alle costanti caratteristiche in essa contenute, consente anche di indurre, per via affatto diversa da quella sinora seguita, il grado n della reazione chimica considerata.

11. — Lo studio sperimentale delle reazioni chimiche dal punto di vista chimico cinetico consente di determinare le costanti chimico-cinetiche caratteristiche di ogni reazione.

Il materiale sperimentale sino ad oggi raccolto in questo campo non si presta peraltro, poche reazioni eccettuate, al calcolo delle costanti in base alla relazione fondamentale chimico-cinetica nella sua forma più generale.

È forza quindi per ora limitarci al calcolo delle costanti in base alla relazione approssimata

$$k = e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

che coincide formalmente con la relazione chimico-cinetica di *van't Hoff-Arrhenius* e che presenta in genere sufficiente accordo con la esperienza.

Nella tabella, che segue, una serie di reazioni è ordinata per valori decrescenti dell'*energia critica relativa* (1), calcolati in base a tale relazione.

(1) I valori dell'energia critica relativa raccolti nella tabella sono quelli originali pel caso che il calcolo sia stato compiuto dagli autori della ricerca; i valori, che non sono dati dagli autori, risultano da calcoli da me istituiti in base ai dati sperimentali sulle costanti di velocità o sui coefficienti di di temperatura, escludendo possibilmente dal calcolo i valori evidentemente anomali, dati ad es. dalle reazioni che si compiono in soluzione acquosa intorno al punto di massima densità (vedi pag. 137) e quelli delle reazioni enzimatiche alla temperatura a cui la reazione considerata e l'inattivazione dell'enzima procedono con velocità dello stesso ordine di grandezza.

L'elenco non è quindi completo, sebbene comprende la maggiore e la miglior parte del materiale sperimentale raccolto nel campo chimico-cinetico.

Un elenco delle reazioni studiate (sino ai 1907) dai punto di vista cinetico-termico e dei rispettivi coefficienti di temperatura era stato compilato precedentemente da *A. Mieli* (*Chimica Cinetica* nel *Suppl. Annuale* alla *Enciclopedia di Chimica*, anno *24*, 1908, pag. 207-211). Per ciò che riguarda le reazioni enzimatiche, un elenco analogo è stato compilato da *R. O. Herzog* (Physikalische Chemie der *Fermente* uud *Fermentw rkungen*, studio monografico inserito nell'opera « *Die Fermente nnd ihre Wirhungen* » di *C. Oppenheimer*, III edis., Leipzig 1910, parte generale.

Da tale lavoro ho tratto la maggior parte dei dati riferentisi alle azioni enzimatiche e ad esso rinvio per un esame più approfondito delle fonti.

Vi sono inclusi, quali casi singolari nei quali l'energia critica raggiunge valori altissimi, alcune reazioni di inattivazione di tossine organiche e di enzimi, che presentano per molti aspetti il carattere di reazione chimica e che come tali sono state considerate nei lavori noti dell'*Arrhenius* (1).

I valori dell'*energia critica relativa* ottenuti in base alla relazione chimico-cinetica approssimata

$$k = e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

riescono espressi in *unità termiche* R, definite dalla costante calorica dell'equazione di stato dei gas

$$p\, v = \text{R}\, \text{T}$$

nella quale

$$\text{R} = 1.98 \text{ cai.}$$

Nella tabella seguente vengono considerati *nulli* i valori della energia critica relativa dell'ordine di grandezza 10^2.

(1) *Immunochemie*, Leipzig 1907.

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
REAZIONI D'INATTIVAZIONE.		
Dell'*emolisina* in soluzione acquosa . .		100.000
Della *tetanolisina* » » . .		81.000
» *vibriolisina* » » . .		64.000
Del *caglio* in soluzione 2 % . . .		45.000
Della *pepsina* » » . . .		38.000
» *tripsina* » » . . .		31.000
» *emulsina* » 0.5 % . . .		22.500
» *emulsina secca*		13.200
» *lipasi* (dal ricino) in soluzione 2 %		13.000
(ARRHENIUS, Immunochemie, Leipzig, 1907).		
FENOMENI DI EVAPORAZIONE E DI SUBLIMAZIONE.		
Sublimazione della *naftalina* . . .	50°—70°	12.900
Evaporazione del *nitrobenzolo* . . .	45°—60°	12.600
Sublimazione del *jodio*	50°—65°	12.300
(MARCELIN, l. c., pag. 98-106).		
REAZIONI CHIMICHE.		
Scissione dell'anidride solforica (in recipienti di quarzo)	809°—859°	52.000
(BODENSTEIN e KRANENDIECK, Zeitschr. Ph., Ch., *80* 148-158, 1912).		
Formazione dell'acido iodidrico dagli elementi.	300°—500°	23.100
(BODENSTEIN, Zeitschr. Ph. Ch., *29*, 306-314, 1899).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Scomposizione dell'ossidulo d'azoto: $2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$ . . .	713°—895°	31.800
(HUNTER, Zeitschr. Phys. Ch., *53*, 455, 1905).		
Formazione dell'acido bromidrico dagli elementi.	224°—301°	21.000
(M. BODENSTEIN e S. C. LIND., Zeitschr. Ph. Ch., *57*, 190, 1907).		
Scomposizione dell'ossido d'azoto: $2 NO \rightarrow N_2 + O_2$ . . .	690°—1750°	26.600
(NERNST e JELLINECK, Zeitschr Anong. Ch., *49*, 213, 299, 1906; Zeitschr Electroch., *12*, 527, 1906).		
Formazione dell'acqua dagli elementi. .	482°—652°	25.800
(BODENSTEIN, Zeit. Ph. Ch., *29*, 696 [1899]).		
Scissione Idrolitica del maltosio, in presenza di acidi	63°7—74°	17.100
(A. v. SIGMOND, Zeitschr. Phys. Ch., *27*, 388, 1898).		
Scomposizione del bromuro di trietilsolfina:		
Solvente: Alcool benzilico . .		17.130
» Acido acetico . .		15.870
» Alcool propilico . .		16.970
» » amilico . .		16.700
» Cloroformio . . .		15.040
» Nitrobenzolo. . .		14.350
» Tetracloroetano . .		15.360
» Acetone. . . .		14.850
(v. HALBAN, Zeit. Phys. Ch., *67*, 163, 1909).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Trasposizioni enochetoliche :		
Solvente: Cloroformio . . .		17.870
» Alcool metilico . .		13.390
» » etilico . . .		15.480
» Acetone		24.670
(DIMROTH-BRAHN, LIEBIG's, Annalen, *373*, 369, 1910).		
Trasformazione dell'urea in cianato ammonico	90°—99°2	16.950
(FAWSITT, Zeitschr. Phys. Ch., *41*, 625 1902).		
Scomposizione della metilurea . . .	60°—99°	16.760
(FAWSITT, Journ. Chem. Soc., *85*, 1581, 1904).		
Scissione dell'acido camfocarbonico . .	68°—98°	14.040
(BREDIG e BALCOM, Ber. d. Chem. Ges., *41*, 745, 1908),		
Proteolisi, Azione della *tripsina* (dal pancreas) sulla caseina.	20°7—38°7	13.100
(BAYLISS, Arch. des Sciences Biol., XI, Suppl. 261, 1904).		
Scissione dell'acido cloroacetico . . .	80°—130°	13.280
(VAN'T HOFF, Études, pag. 116).		
Scissione del cloroacetato sodico . . .	70°—130°	13.060
(VAN'T HOFF, Études, pag. 116).		
Ossidazione dell'aldeide formica con acqua ossigenata (reazione oscura) . . .	40°—90°	13.140
(KASTLE e LOEWENHART, Journal Am. Ch. Soc., *21*, 262, 1899).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Idrolisi acida del saccarosio. . . .	10°—40	12.800
(URECH, Ber. d. Chem. Ges., *16,* 765; *17;* 2175 1884).		
(SPOHR, Zeitschr. Phys Ch., 2, 195, 1888).		
Trasformazione dei diazoamido- in amidoazoderivati	25°—45°	12.300
(GOLDSCHMIDT e REINDERS, Ber. d. chem. Ges., *29,* 1369-77, 1896).		
Scomposizione dell'ossisolfuro di carbonio.	15°—40°	11.736
(BUCHBÖCH, Zeit., Phys. Ch., *23,* 156, 1887.		
Scissione dell'acido dibromosuccinico . .	40°—101°	11.110
(VAN'T HOFF, Études, pag. 116).		
Scomposizione dell'acetilderivato:		
della *sinbenzaldossima* . . .	25°—55°	10.898
» *sinanisaldossima* . . .	»	9.503
» p-*clorosinbenzaldossima.* .	»	9.321
» *sintiofenaldossima* . . .	»	7.693
(LEY, Zeitschr. Phys. Ch., *18,* 387, 1875).		
Trasformazione dell'acido metafosforico in acido pirofosforico	5°—80°	10.550
(SABATIER, C. R. *106,* 63, 1888).		
Trasposizione del derivato acetilico della sinbenzaldossima	25°—50°	9.620
(LEY, Zeitschr. Phye. Ch., *18,* 387, 1875).		
Multirotazione del glucosio:		
Glucosio α → *glucosio* β } in soluz. 0.02	18°—25°	10.100
Glucosio β → *glucosio* α } n. di ac. clor.	»	10.100

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Glucosio α → *glucosio* β } in soluzione	18°—25°	9.200
Glucosio β → *glucosio* α } acquosa. .	»	»
(J. MEYER, Zeitschr. Ph. Ch., 62, 59, 1908).		
Coagulazione della caseina per azione della chimosina :		
Da caglio vitellino . . .	25°—40°	10.300
(FULD, Hofm. Beitrage, II, 178, 1902).		
Da caglio pancreatico . .	20°—30°	6.100
(VERNON, Erg. d. Physiol., *IX,* 238,1910.		
Scissione dell'acqua ossigenata per azione termica	15°—100°	9.100
(LEMOINE, C. R. *155,* 14, 1912).		
Azione del bromo sull'alcool etilico . .	0°—30°	9.200
(BUGARSZKY, Zeit. Phys. Ch., *42*, 561, 1903).		
Reazione fra alcoolato etilico e joduro etilico.	»	9.850
(HECHT e CONRAD, Zeitschr. Phys. Ch., *3,* 473, 1889).		
Idrolisi di amidi alifatiche, in presenza di acidi :		
Formamide	40°—80°	9.656
Acetamide	»	10.490
Proprionamide . . .	»	10.000
Butiramide	»	10.160
Isobutiramide . . .	»	9.840
Valeramide	»	10.140
(CROCKER e LOWE, Journ. Chem. Soc. *91,* 1, 610 1907).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Scissione del glucosio in alcool e anidride carbonica, per azione della *zimasi*. .	14°5—24°4	9.100
(Herzog, l. c., pag. 275).		
Scomposizione di diazocomposti:		
Cloruro di diazobenzolo. . .	20°—60°	12.500
» » » o. toluolo . .	20°—50°	12.700
» » » m. toluolo . .	20°—40°	11.500
» » » p. toluolo . .	30°—70°	13.700
(Cain e Nicoll, Journ. Chem. Soc., *81*, 1412, 1902; *83*, 206, 471, 1903).		
Formazione del joduro di trietilsolfina:		
Solvente: alcool metilico . .	70°—80°	11.600
» » etilico. . .	80°- 100°	6.100
(Carrara, Gazz. Chim. It., *24*, 1894, 1, 188).		
Scissione delle cloridrine:		
Etilencloridrina	24°—5°	9.400
Monometilencloridrina . .	43°—6°	8.500
Dimetilencloridrina . . .	»	8.600
Trimetilencloridrina . . .	»	7.500
α-Dicloridrina	»	10.300
β-Dicloridrina	»	5.300
(Ewans, Zeitschr. Phys. Ch., 7, 355, 1891).		
Reazione di addizione fra la dimetilanilina e il joduro metilico:		
Solvente: p. Toluidina . . .	39°—8°	8.200
» Piridina	42°—3°	9.400
» a-Picolina . . .	39°—9°	10.400

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Solvente: Chinolina	42°—2°	11.300
» Collidina.	39°—8°	11.800
» α- Naftochinolina . .	39°—9°	12.200
(HIRNIAK, Chem. Zentr., 1914, 1, 5).		
Reazione fra jodio e acido ipofosforoso .	18°—25°	9.800
(STEELE, Journ. Chem. Soc., *91*, 1658, 1907).		
Reazione fra tiosolfato sodico e		
Joduro metilico	15°—25°	9.400
Bromuro »	»	9.700
Cloruro »	»	10.300
Joduro etilico	25°—35°	11.200
Bromuro etilico	25°—50°	10.500
Joduro etilenico	15°—25°	9.100
Bromo-joduro etilenico . .	25°—35°	8.800
Bromuro etilenico . . .	50°—60°	11.400
Clorobromuro etilenico . .	»	11.800
(SLATOR, Journ. Chem. Soc., *85*, 1294, 1904).		
Ossidazione dell'acido jodidrico in soluzione acquosa (reazione oscura) . . .	17°8—30°	9.100
(PLOTNIKOW, Zeitschr. Phys. Ch., *58*, 226, 1907).		
Reazione fra clorato potassico e cloruro ferroso, in presenza di acido cloridrico .	0°—50°	8.090
(NOYES e WASON, Zeitschr. Phys. Ch., *22* 220, 1897).		
Scomposizione dell'idrogeno fosforato. .	310°—512°	8.300
(KOOIJ, Zeitschr. Phys. Ch., *12*, 161, 1893).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Scomposizione di eteri diazoacetici . .	15°—45°	8.870
(FRAENKEL, Zeitschr. Phys. Ch., *60,* 231, 1907).		
Trasformazione della tiourea in solfocianuro ammonico	148°—176°	8.841
(GAGNAUX, Thèse. Lausanne, 1907; DUTOIT et GAGNAUX, Journ. de Chimie Phys., *4,* 261, 1906).		
Saponificazione dei gliceridi dell'acido acetico in soluzione normale di acido cloridrico :		
Monoacetato di glicerina . .	18°—25°2	8.800
Diacetato di glicerina . . .	»	8.100
Triacetato di glicerina. . .	»	8.000
(J. MEYER, Zeitschr. Elektroch., *13,* 485, 1907).		
Reazione fra clorato potassico e solfato ferroso in presenza di acido solforico .	10°—32$_0$	7.695
(HOOD, Philos. Mag., (5), *20,* 1885).		
Proteolisi per azione della *tripsina* (dal mais).	15°—45°	7.400
(WEISS C. R., des travaux du labor. de Carlsberg, V, 1903).		
Scissione catalitica dell'acqua ossigenata in presenza di *jodioioni*	15°—45°	6.864
(WALTON, jr. Zeitschr. Phys. Ch., *47,* 220, 1904).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Formazione dell'anilide da acido formico in soluz. di anilina	45°—55°	6.490
(GOLDSCHMIDT e BRAUER, Ber. d. Chem. Ges., *39*, 104, (1906).		
Amilolisi, per azione dell'*amilopsina* (dal pancreas)	20°—30°	6.100
(VERNON, Erg. d. Physiol., IX, 238, 1910).		
Proteolisi, per azione della *proteasi* (da fermenti)	25°—45°	6.100
(ABDERHALDEN, CAEMMERER e PINCUSSOHN, Zeitschr. Physiol. Ch., *59*, 293, 1909).		
Trasformazione del fosforo bianco in fosforo rosso (in assenza di catalizzatore.)	172°—184°	8.100
(SCHENCK, Ber. d. Ch. Ges., *36*, 4202, 1903).		
Idrolisi delle amidi alifatiche in presenza di alcali:		
Formamide	45°—63°	8.015
Acetamide	40°—95°	7.322
Propionamide . . .	»	7.161
Butiramide	»	7.646
Isobutiramide . . .	»	7.784
Valeramide	»	8.200
Capronamide	»	7.230
(CROCKER e LOWE, Journ. Chem. Soc., *91*, 958, 1907).		
Scissione dell'idrogeno antimoniato . .	15°—35°	6.100
(STOCK, GOMOLKA e HEYNEMANN, Ber. d. Chem. Ges., *40*, 545, 1907).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Azione del cloro sul benzolo:		
Catalizzatore: cloruro ferrico. .	15°—25°	7.900
» » stannico .	»	3.500
(SLATOR, Zeit. Phys. Chem., *45*, 513, 1903).		
Azione del bromo sull'acetaldeide . .	0°—25°	6.865
(BUGARSZKY, Zeitschr. Phys. Ch., *48*, 82-84, 1904).		
Scissione catalitica dell'acqua ossigenata per azione del platino colloidale . . ,	25°—85°	5.899
(BREDIG e MÜLLER VON BERNECK, Anorganische Fermente, pag. 64).		
Lipolisi per azione della *lipasi* (dal pancreas):		
della triacetina	15°—26°	3.600
del butirrato etilico . . .	»	5.800
(TERROINE, Bioch. Zeitschr., *23*, 404, 429, 1910).		
Saponificazione dell'acetato etilico in presenza d'alcali		5.579 5.600
(WARDER, Ber. d. ch. Ges., *14*, 1365, 1881).		
(REICHER, Liebig's Ann., *222*, 103, 1888).		
Amilolisi, per azione dell'*amilasi* . .	10°—30°	4.700
(MÜLLER-THURGAU, cit. d. Herzog., 236).		
Inversione del saccarosio per azione dell'*invertasi*	25°—45°	4.600
(KJELDAHL, Medd. fra Carlsberg Laboratoire, 1881).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Lipolisi per azione della ***lipasi*** (dal fegato). (KASTLE, JOHNSTON, ELVOVE, Journ. Amer. Chem., *31*, 521, 1904).	0°—40°	4.500
Proteolisi per azione della ***tripsina*** (dal pancreas) . . . . (ABDERHALDEN, CAEMMERER e PINCUSSOHN, l. c.).	25°—45°	4.600
Proteolisi per azione della ***proteasi*** (da fermenti) . . . . (ABDRHALDEN, CAEMMERER e PINCUSSOHN, l. c.).	»	3.600
Scissione della salicina per azione della ***emulsina*** . . . . (TAMMANN, Zeitschr. Ph. Ch., *18*, 426 1895).	30°—40°	3.700
Inversione del saccarosio per azione dell'***invertasi*** . . . . (TAMMANN, Zeitschr. Phys. Ch., *3*, 33 1889).	30°—50°	3.000
Scissione del maltosio per azione della ***maltasi*** . . . . (LINTNER e KRÖBER, Ber. d. Ch. Ges., *28*, 1050, 1895).	20°—30°	2.900
Reazione fra acido iodico e acido iodidrico. (S. DUSHMAN, Journ. of Phys. Chem., *8*. 453, 1911).	14°—37°	3.000
Lipolisi per azione della ***lipasi*** (dal pancreas) . . . . (KASTLE e LÖWENHART, Journ. Am. Ch., *24*, 491 (1900).	10°—30°	2.200

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Lipolisi per azione della *lipasi* (dal ricino).	20°—35°	1.800
(NICLOUX, C. R. Soc de Biologie, *56*, 1, 1904).		
REAZIONI FOTOCHIMICHE.		
Stirolo → *Metastirolo*.	3°—35°	2.500
(LEMOINE. C. R. *129,* 717. 1899).		
Ossidazione dell'acido jodidrico in soluzione acquosa	5°—50°	3.100
(PLOTNIKOW, Zeitschr. Phys. Ch. *58,* 220, 1907).		
Azione del bromo sull'acido cinnamico:		
Solvente: benzolo.	6°—19°	2.500
» tetracloruro di carbonio .	1°5—19°	2.800
(PLOTNIKOW, Zeit. Ph. Ch., *78,* 573, 1912).		
Azione del bromo sul benzolo . . .	15°—25°	3.500
(SLATOR, Zeitschr. Phys. Ch., *45*, 513 1903).		
(PLOTNIKOW, Zeit. Ph. Ch., *78,* 573, 1912).		
Catalizzatore: cloruro di jodio . . .	6°—19°	2.800
Ossidazione dell'Jodoformio:		
in soluzione benzolica . .	4°—51°	3.100
» » alcoolica . .	»	3.100
(PLOTNIKOW, Zeitschr. Phys. Ch., *75,* 337, 385, 1910; *76,* 743, 1911.		
Reazione fra ac. ossalico e cloruro mercurico:		
A luce bianca	20°—40°	2.000
» » verde	»	5.100

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
A luce azzurra	$20^0 - 40^0$	1.700
» » ultra-violetta. . .	»	nulla
(PADOA e MINGANTI, Rendiconti R. Acc. Lincei, *24,* 11, 99, 1915).		
Scomposizione dell'azono (catalizzatore *Cl*).		
(WEIGERT, Zeitschr. Elektroch., *14,* 591, 1908).	$15^0 - 25^0$	1.300
Reazione fra acido ossalico e cloruro mercurico	$0^0 - 80^0$	1.600
EDER-VALENTA, Beiträge zur Photoch., *11,* 11, 1904).		
Reazione $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ . . .	$50^0 - 160^0$	2.600
(COEHN e BECKER, Zeitschr. Phys. Ch., *70,* 88, 1909).		
Antracene → *diantracene*	$54^0 - 167^0$	3.100
(LUTHER e WEIGERT, Zeitschr. Phys. Ch., *51,* 319, 1905).		
Reazione fra cloro e idrogeno . . .	$11^0 - 60^0$	1.800
(BEVAN. Proc. Camb. Philos. Soc., *12,* 398, 1904).		
Impressione fotografica delle carte ad annerimento diretto :		
A luce bianca	fra -85^0	1.000
» » azzurra. . . .	e	1.300
» » ultravioletta . . .	15^0	nulla
(PADOA e MERVINI, Rend. R. Acc. Lincei *25;* 11, 170, (1916).		

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Coloramento del sale sodico del diacetilderivato dell'acido p. p. diamido stilben-o. o. disolfonico:		
A luce bianca . . .	76°—100°	6.500
» » verde . . .	40°—70°	6.200
» » azzurra . . .	40°—60°	3.900
» » violetta . . .	50°—60°	3.500
(PADOA e ZAZZARONI Rend. R. Accademia Lincei, *24,* 1, 831, 833, 1913).		
Coloramento del fenilidrazone della benzaldeide :		
A luce bianca . . .	80°—0°	nulla
» » azzurra . . .	20°—40°	»
» » violetta . . .	14°—50°	»
Coloramento del tolilosazone del benzile :		
A luce bianca . . .	15°—55₀	»
» » azzurra . . .	15°—45°	»
Coloramento del trifenilfulgide :		
A luce verde . . .	25°—45°	4.900
» » azzurra . . .	18°—48°	2.300
PADOA e ZAZZARONI, Rendiconti Acc. Lincei, *25,* 1, 808, 1916).		
Impressione lastre gelatina-bromuro :		
(LUMIÈRE, C. R. 128, 359, 1898).	fra —190°	nulla
(SCHELLEN, Arch. Wiss. Phot., 1, 58, 1900).	e	»
(PADOA e MERVINI, Rend. Acc. Lincei 25, 11, 170, 1916).	15°	»

	Intervallo di temperatura	Valori dell'energia critica relativa
Ossidazione dell'acido ossalico con sali d'uranio (soluzione acquosa) . . . (Bruner e Kozak, Zeitschr. Elektrochemie, *17*, 354, 1911).	4°—80°	nulla
Reazione fra acido ossalico e cloruro ferrico. (Lemoine, Ann. Chim. Phys., *6*, 448, 1855).	3°—44°	»
Ossidazione del solfato chininico con anidride cromica . . . . (Goldberg, Zeitschr. Wiss. Phot., *4*, 61, 1906).	20°—70°	»
Carvone → Carvacrol . . . . . (Dormaar, Recuil Travaux Chim. Pays Bas, *24*, 394, 1904).	120°—205°	»
Scissione dell'Ammoniaca per azione delle scariche oscure . . . . . . (J. H. Davies, Zeitschr. Phys. Ch., *64*, 670, 1008).	20°—132°	1.100

12. — L'esame dei dati raccolti nella tabella precedente suggerisce alcune considerazioni e raffronti che saranno partitamente oggetto di studio e di conoscenza nelle pagine seguenti, ma che giova rilevare qui sin d'ora quali fatti di esperienza.

Se si trascurano per ora le reazioni d'inattivazione termica delle tossine e degli enzimi, che presentano valori dell'energia critica relativa eccezionalmente elevati, ma ch'è forza evidentemente considerare come gruppo a sè, i più alti valori dell'energia critica relativa sono propri delle reazioni gassose, che si svolgono per sè.

Alle reazioni « gassose », che si compiono in seno ad un solvente o in presenza di un catalizzatore o per azione fotochimica corrisponde sempre un valore dell'energia critica relativa meno elevato, sebbene variabile entro limiti assai lati.

I valori più bassi della variabile in istudio sono dati dalle reazioni catalitiche, sopratutto dalle reazioni enzimatiche e fotochimiche. Una serie di reazioni fotochimiche ha anzi energia critica relativa nulla.

Questo andamento generale dei valori dell'energia critica relativa col mutare della natura delle reazioni riesce anche più strettamente precisato pei casi in cui una *stessa reazione* può compiersi in più d'un « modo » fra quelli testè distinti.

Dal raffronto dei dati raccolti nella tabella precedente appare infatti che al compiersi di una stessa reazione *per sè* e in forma gassosa o in presenza di un catalizzatore o di catalizzatori diversi o per azione fotochimica corrisponde sempre una diminuzione, talora anche assai notevole dell'energia critica relativa. Tale abbassamento è caratteristico per ogni solvente come per ogni catalizzatore, come per ogni radiazione.

Nella tabella seguente sono poste a raffronto alcune variazioni tipiche dei valori dell'energia critica relativa tratte dalla tabella precedente.

	Valori dell'energia critica relativa.
Reazioni di scomposizione dell'acqua ossigenata:	
Senza catalizzatore (Lemoine)	9.100
Catalizzatore: *ioni J'* (Walton) . . .	6.864
» *platino colloidale* (Bredig) .	5.900
» *catalasi* (Senter). . . .	3.050
Idrolisi del maltosio:	
Catalizzatore: *ioni $H^{\cdot}$* (v. Sigmond) . . .	17.130
» *maltasi* (Lintner e Kröber) .	2.900
Idrolisi del saccarosio:	
Catalizzatore: *ioni* $H^{\cdot}$ (Spohr, Urech) . .	12.800
» *invertasi* (Kjendahl) . .	4.600
Ossidazione dell'aldeide formica con acqua ossigenata: (Kastle e Loewenhart).	
Reazione oscura	13.140
» fotochimica	10.76
Ossidazione dell'acido jodidrico in soluz. acquosa:	
Reazione oscura	9.100
» fotochimica (Plotnikow). . .	3.100
Azione del cloro sul benzolo:	
Catalizzatore: *cloruro ferrico* (Slator) . .	7.900
» *cloruro stannico* (Slator) . .	3.500
Formazione del ioduro di trietilsolfina (Carrara):	
Solvente: *alcool metilico.*	11.600
» » *etilico*	6.100

	Valori critica relativa
Lipolisi. Saponificazione dei gliceridi dell'acido acetico:	
Catalizzatore: *Acido cloridrico* (J. MEYER).	
» *Monoacetato di glicerina* . .	8.800
» *Diacetato di glicerina* . . .	8.100
» *Triacetato di glicerina* . . .	8.000
Saponificazione dell'acetato etilico:	
Catalizzatore: *Alcali* (WARDER)	5.579
Lipolisi per azione della *lipasi* dal pancreas (REICHER).	5.600
Saponificazione della triacetina.	3.600
» *del butirrato etilico* (TERROINE) .	5.800
Lipolisi per azione della *lipasi* (dal fegato) . : .	4.500
(KASTLE, JOHNSTON, ELVOVE).	
Lipolisi per azione della *lipasi* (dal pancreas) . .	2.200
(KASTLE, e LOWENHART).	
Lipolisi per azione della *lipasi* (dal ricino) (NICLOUX).	1.800

Degno di rilievo è pure il fatto, per la prima volta messo in luce dalle ricerche di *Padoa* e *Zazzaroni,* sull'azione fotochimica delle diverse luci monocromatiche nelle trasformazioni fototropiche; emerge da tali ricerche il fatto, di notevole interesse, che a lunghezze d'onda decrescenti corrispondono valori decrescenti dell'energia critica relativa della reazione considerata.

PARTE II. — I Fenomeni di equilibrio.

13. — Considerati da un punto di vista chimico-cinetico, i fenomeni di equilibrio chimico — e sono da comprendersi fra questo, per ovvie ragioni, i fenomeni di evaporazione, di sublimazione, di precipitazione, ecc. — possono essere ricondotti allo svolgersi di due fenomeni cinetici opposti.

È chiaro, poi che il cammino inverso è già stato percosso dal *van't Hoff*, che dalle relazioni chimico-cinetiche tratte dal postulato chimico-cinetico iniziale ed esposte nelle pagine precedenti, possono scendere le note leggi dell'equilibrio chimico, già tratte dalla termodinamica e confermate dall'esperienza.

14. — La condizione di equilibrio chimico nel sistema considerato può infatti esser tratta agevolmente dalla relazione chimico-cinetica fondamentale. uguagliando la velocità delle reazioni opposte, che si svolgono nel sisfema.

Indicando con ψ_1 e ψ_2, φ_1 e φ_2 i valori delle rispettive funzioni gibbsiane nei due sistemi antagonisti, con k_1 e k_2 i due coefficenti di velocità di reazione, con θ e ε i valori comuni della temperatura e deil'energia critica, il valore della costante K d'equilibrio è dato dalla relazione.

$$\log K = \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta} + \varphi_1 - \varphi_2$$

Da un punto di vista generale e considerando in un primo grado di approssimazione i *calori specifici*, dei due sistemi, indipendenti dalla temperatura, all'espressione di $\varphi_1 - \varphi_2$, in tunzione di θ, può esser data la forma (v. pag. 132)

$$\varphi_1 - \varphi_2 = (C_1 - C_2) \log \theta + \text{cost} .$$

Ponendo ora

$$- U = \psi_1 - \psi_2$$

si ha allora

$$\log K = - \frac{U}{\theta} + (C_1 - C_2) \log \theta + \text{cost} .$$

Se il termine *logK,* che rappresenta l'energia libera della reazione è piccolo di fronte a $\frac{U}{\theta}$, ciò che è verificato dalle reazioni di evaporazione, di sublimazione, ecc, si ha approssimativamente, dalla (7).

$$\frac{U}{\theta} = (C_1 - C_2) \log \theta + \text{cost} \tag{8}$$

relazione che esprime evidentemente la regola di *Trouton* e la regola di *Le-Chatelier- Forcrand* nelle forme « corrette » che il Nernst ha tratto dal suo noto teorema sul valore dell'entropia.

Se anche il termine $(C_1 - C_2) \log \theta$ è piccolo di fronte a $\frac{U}{\theta}$, la 8) assume la forma nota.

$$\frac{U}{\theta} = \text{cost}$$

che esprime le regole di *Trouton* e di *Le-Chatelier-Forcrand* nelle loro forme semplici.

Si giunge così per via affatto distinta di quelle precedentemente seguite ad un'isocora di reazione che ripete ne' suoi termini essenziali la nota isocora che il *Nernst* ha tratto dal suo teorema sul valore dell'entropia nei sistemi condensati (1).

La relazione così conseguita in base alla dinamica gibbsiana consente anzi di considerare da un punto di vista nuovo il significato, il valore e le limitazioni dell'isocora di *Nernst;* nei limiti imposti al presente lavoro, l'esame di tale questione, che pur sarebbe d'interesse saliente, non può essere peraltro che accennato.

Quando il termine $(C_1 - C_2) \log \theta$ sia piccolo di fronte ad $\frac{U}{\theta}$, la relazione si converte nella relazione approssimata

$$\log K = -\frac{U}{\theta} + \text{cost}$$

che ripete evidentemente la nota isocora di *van't Hoff.*

Di fronte alle due relazioni tratte rispettivamente dalla dinamica gibbsiana e dalla termodinamica classica, è chiaro che se si assume

(1) v. ***Planck***. **Vorles. über Thermodynamik, III, Ediz., 1911, pag. 266-286; Ber. d. chem. Ges., 45' 5-23, 1912.**

la validità del primo principio termodinamico ne' suoi più stretti limiti [1], la differenza $\psi_1 - \psi_2$ esprime necessariamente la tonalità termica della reazione, e la coincidenza delle due isocore illustra nuovamente il rapporto di dipendenza fra la dinamica gibbsiana e la termodinamica classica.

Ove invece la validità del primo principio venga assunta ne' suoi più larghi limiti, la differenza $\psi_1 - \psi_2$ non esprime più necessariamente la tonalità termica della reazione, ma una tonalità — si potrebbe dire — *energetica,* di carattere più generale, e le due relazioni considerate non sono più coincidenti, pur rimanendo entrambe valide; ma le relazioni termodinamiche (le isocore di *Nernst* e di *van't Hoff*) non rappresentano allora che un caso speciale, convenzionalmente limitato, della relazione generale (isocora gibbsiana).

Questo punto verrà ulteriormente esaminato nel seguito di questo lavoro.

Se le due isocore vengono considerate coincidenti, e poste in rapporto alla relazione chimico-cinetica fondamentale ne scende evidentemente l'uguaglianza delle *energie critiche* dei due sistemi antagonistici (Marcelin, l. c., pag. 54)

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

uguaglianza che nel presente lavoro è assunta invece inizialmente per dimostrare la rispondenza fra le due isocore ottenute dalla dinamica gibbsiana e dalla termodinamica classica.

15. — Se le condizioni di equilibrio del sistema vengono espresse anzichè in base alla relazione chimico-cinetica fondamentale svolta a pag. 132-133 in base alla relazione più approssimata svolta a pagina 138-139, l'isocora assume la forma

$$K = e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta} + \Sigma n (C + c) \log \theta + \text{cost}}$$

[1] Accennando qui il significato e alle limitazioni del primo principio termodinamico, mi riferisco essenzialmente ai risultati della penetrante analisi critica che di esso ha fatto il *Poincaré* (Thermodynamique, Paris 1892, Prefaz.) Non può certamente rientrare nei limiti del presente lavoro una esposizione anche sommaria di tale esame.

che non differisce evidentemente dalla nota isocora di Nernst e che consente di definire anche più esattamente di quanto non sia stato possibile sino ad ora il significato fisico delle svariate costanti che in essa appaiono.

E' notevole sopratutto il fatto che la *costante* appare come differenza fra le entropie dei due sistemi antagonistici fra i quali si svolge la reazione; risultato che era già stato raggiunto dal *Planck* (1) in base a considerazioni termodinamiche e dal *Sackur* (2) in base a considerazioni statistico-molecolari.

16. — Il rapporto di dipendenza posto per tal modo in rilievo rischiara inoltre sufficentemente il carattere degli svolgimenti termodinamici di *Arrhenius* e di *Trautz*, cui si è già accennato nelle pagine precedenti. L'uno e l'altro hanno fondamento reale nella meccanica gibbsiana e solo apparentemente, in base a postulati impliciti, riposano sulla termodinamica classica.

Nell'ipotesi d'Arrhenius si assume infatti che la conversione delle « molecole inattive » in « molecole attive » possa essere considerata come un processo chimico, al quale sia applicabile l'isocora di van 't Hoff. La rappresentazione del fenomeno, quale scende dalla meccanica gibbsiana, non è conciliabile evidentemente con tale postulato; il fatto che il postulato d'Arrhenius conduce a risultati, che s'accordano con la meccanica gibbsiana, non è già fortuito, ma esprime ancora e solamente il rapporto di dipendenza già illustrato.

In modo non dissimile vogliono essere considerati i risultati conseguiti dal *Trautz.*

E' ancora e finalmente indice dello stesso rapporto il fatto, senza dubbio assai notevole e non meno oscuro fino a ieri, che fu possibile al *Berthoud* (3) movendo dai dati della termodinamica classica e percorrendo in certo modo a ritroso il cammino già percorso dal *Boltzmann,* giungere coi sussidio dell'ipotesi degli « isomeri termici » alla legge di ripartizione del *Maxwell.* Recentissimamente è riuscito al *Del Lungo* (4) di trarre dalla termodinamica la dimostrazione delle leggi di Avogadro.

(1) Vorles über Thermodynamik, III. Ediz., 1911, 274.
(2) Ann. d. Physik, [4], *36*, 958-980, 1911.
(3) Journal de Chimie Physique, *9,* 352-381 (1911); *11*, 577-583 (1913).
(4) Rendiconti R. Acc. dei Lincei, voi. 25, II, pag. 322.

17. — Riassumendo, appare chiaro che la rispondenza qui segnalata fra i risultati della dinamica gibbsiana e quelli della termodinamica classica ha la sua ragione d'essere nel rapporto di dipendenza, che lega la termodinamica classica alla dinamica gibbsiana; è tuttavia fuori di dubbio che le conoscenze tratte dalla dinamica gibbsiana appartengono ad un ordine superiore a quello delle conoscenze tratte dalla termodinamica classica, in quanto quelle comprendono queste come caso singolare.

Una serie di relazioni d'importanza notevole riesce per tal modo stabilita fra l'isocora di reazione tratta dalla meccanica gibbsiana e le isocore di *van 't Hoff* e di *Nernst* tratte dalla termodinamica classica, e che già ebbero sanzione sperimentale; una serie di problemi riesce delineata da tale relazione ed un esteso campo di ricerca si apre così all'indagine teorica e sperimentale; ma di ciò sarà sufficiente aver fatto cenno in queste pagine.

E' peraltro singolarmente degno di rilievo a questo riguardo il fatto, che con sufficiente chiarezza è delineato dalle considerazioni precedenti, che il *carattere funzionale* dell'isocora di Nernst non è ad essa *necessariamente* legato; le funzioni integrali che in essa compaiono, quali espressioni dei processi di evaporazione e di condensazione, che si rendono necessari per convertire i sistemi gassosi in sistemi condensati, perdono il loro carattere di necessità quando all'isocora stessa sia dato, nel modo ch'è svolto in queste pagine, fondamento dinamico-statistico. Appare chiaro allora che all'isocora stessa può essere data forma differenziale; sì che lo stato del sistema ad ogni temperatura appaia determinato unicamente, come in ogni meccanica *non ereditaria* rispetto al tempo, dai valori delle coordinate gibbsiane alla temperatura considerata e dalle loro derivate rispetto alla temperatura stessa.

PARTE III. — I fenomeni catalitici, fotochimici e mediali.

18. — La conoscenza delle relazioni fondamentali chimico-dinamiche, che sono esposte nelle pagine precèdenti consente di considerare per la prima volta, da un punto di vista unico e generale il problema chimico-cinetico, anche nei suoi aspetti più oscuri e meno accessibili all'indagine: alludo alla serie dei fenomeni compresi sotto

i nomi *fenomeni catalitici,* di *fenomeni fotochimici,* di *influenze mediali,* ecc.

E' nell'indagine approfondita di tali fenomeni, che la penetrante analisi del *Marcelin* ha appena sfiorato o trascurato affatto, uno degli scopi essenziali del presente lavoro.

Nelle pagine che seguono, il triplice ordine di fenomeni — i *fenomeni catalitici*, i *fenomeni fotochimici* e le *influenze mediali* — verranno considerati da un punto di vista unico, com'è consentito dalle loro caratteristiche comuni; nel loro insieme verranno indicati, per brevità, come *azioni acceleranti* o *fenomeni* di *accelerazione.*

19. — Il *Marcelin* ha già acutamente prospettato, dal punto di vista proprio del presente lavoro, il lato del problema che riguarda le *influenze mediali.*

Quando una reazione si svolge in seno ad un solvente può avvenire, almeno idealmente, che il solvente non prenda parte alcuna al processo, che si svolgerebbe ugualmente in assenza del solvente. Ma può anche avvenire -- nota il Marcelin — che alla condizione di reagibilità molecolare partecipi il solvente: « perchè diverse molecole suscettibili di reagire possano reagire effettivamente sarà necessario non solo che esse s'incontrino in uno stato determinato ma anche che nella regione dell'incontro il solvente possegga una struttura particolare » (l. c. pag. 60).

« Un'osservazione — aggiunge il Marcelin — affatto simile si presenta per ciò che concerne l'azione dei catalizzatori ».

Il problema può esser posto evidentemente nella forma: quale influenza esercita sulla costante di velocità di reazione e sulla costante di equilibrio la facoltà del sistema, nel quale si svolge la reazione considerata nei suoi termini finali, a reagire col solvente stesso o in altre parole quale influenza abbia su tali costanti la formazione di composti intermedi fra reagenti e solvente?

La dottrina chimico-cinetica, ch'è svolta in queste pagine, consente di dare al problema posto in tale forma una soluzione soddisfacente. La soluzione, che è comune a questo e al problema dei fenomeni catalitici, sarà oggetto di studio nelle pagine seguenti.

20. — Uno studio esauriente dell'intera serie dei fenomeni fotochimici in base al concetto fondamentale del presente lavoro, potrebbe

assumere importanza essenziale, sia per l'intelligenza dei fenomeni fotochimici stessi e delle relazioni, cui dànno luogo coi fenomeni chimici in genere, che per lo svolgimento ulteriore del concetto informatore dell'indagine presente.

La necessità di contenere tale studio nei limiti imposti dall'indole del presente lavoro, costringe a limitare la trattazione ad un riassunto degli argomenti essenziali, serbando la speranza di poter prossimamente svolgere compiutamente l'argomento in una più estesa trattazione.

Dallo studio dei fenomeni fotochimici, in relazione alla dottrina della radiazione, è facile indurre che l'azione della luce su un sistema chimico si traduce necessariamente in un'alterazione della distribuzione energetica di Maxwell-Boltzmann. Il fenomeno può indubbiamente rientrare nella dinamica gibbsiana, ma vien meno allora naturalmente la corrispondenza univoca già postulata fra il modulo θ di distribuzione e la temperatura assoluta T.

La luce può, in altre parole, provocare una reazione chimica, che non potrebbe aver luogo per via puramente termica; si avranno cioè reazioni fotochimiche, la cui velocità è indipendente dalla temperatura o, ciò che torna lo stesso, che hanno energia critica relativa termicamente nulla.

La serie delle reazioni fotochimiche ad energia critica relativa nulla, che sono raccolte nella tabella I^a^, rientrano in questo ordine.

Da un certo punto di vista, e per agevolare l'intelligenza del fenomeno, si può assumere che nei sistemi dotati di tale proprietà la luce induca una reazione, che si svolge nel sistema, *per via* affatto distinta da quella che il sistema seguirebbe per via termica.

Questa rappresentazione del fenomeno fotochimico non solo si concilia con la rappresentazione suggerita dalla dottrina della radiazione ma ne deriva necessariamente quando il fenomeno venga studiato dal punto di vista quantitativo.

La legge degli *equivalenti fotochimici* stabilita da *Einstein* e *Stark* [1] che ha trovato conferma sperimentale nelle ricerche di *Warburg* [2] pone chiaramente in evidenza che l'azione della luce su un sistema chimico si traduce nella separazione di uno o più elet-

[1] *Einstein.* — Ann. d. Physik, [4], *17*, 132, (1905).
Stark. Jahrt. d. Radioaktiv., *6*, 12, (1909).
[2] *Warburg.* — Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin., 1911. 746; 1912, 216.

troni dalla molecola, ed è in ciò la condizione di reagibilità molecolare per le reazioni fotochimiche dell'ordine considerato.

Tra i due ordini di reazione, che tipicamente si svolgono per azione termica oppure per azione fotòchimica, si colloca la serie numerosa delle reazioni, che partecipano dell'una e dell'altra categoria, che sono cioè ad un tempo dipendenti dalle azioni termiche e dalle azioni fotochimiche.

Un'ulteriore distinzione di particolare importanza dal nostro punto di vista è consigliata dall'influenza, che l'azione della luce spiega sullo stato finale d'equilibrio.

Quando la luce agisce su un sistema chimico nel quale si svolge isotermicamente una reazione chimica, può avvenire che la luce non spieghi azione alcuna sulla reazione in corso, oppure può verificarsi una modificazione della velocità senza che muti lo stato d'equilibrio finale o può infine essere modificata ad un tempo la velocità e lo stato d'equilibrio finale della reazione. La recente classificazione dei fenomeni fotochimici dovuta al *Plotnikow* [1] può essere agevolmente ricondotta a questa distinzione essenziale.

Lo studio sperimentale delle variazioni dell'energia critica relativa e della costante d'equilibrio, condotto in base ai criteri stessi che saranno suggeriti dallo studio dei fenomeni catalitici, consentirà di discernere le azioni svariate, che hanno luogo in una reazione fotochimica.

21. — Considerata da un punto di vista generale, l'indagine sulla natura delle azioni acceleratrici considerate — *fenomeni catalitici, fenomeni fotochimici* e *influenze mediali* — può allora essere condotta nel modo seguente:

Un sistema chimico, considerato dal punto di vista della dinamica generale, può esser definito nelle sue condizioni di trasformazione dalle due relazioni cinetica

$$k_1 = e^{\frac{\psi_1 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

$$k_2 = e^{\frac{\psi_2 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

[1] Zeitschr. Phys. Ch., *77*, 472-81 (1911).

e da quella statica, che ne deriva,

$$K = \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta}} + \text{cost}$$

che consentono di calcolare i valori di k e di K quando siano noti i valori di ψ, di ε e di θ, oppure i valori di ψ e di ε quando siano noti i valori, accessibili sperimentalmente, di k e di K.

Ogni variazione dei valori del coefficente k di velocità e della costante di equilibrio K, dovuta ad un'azione acceleratrice — catalitica, fotochimica o mediale — sarà legata ad una variazione dell'energia media ψ o dell'energia critica ε.

Il sistema delle due equazioni testè considerate, nelle quali i valori di k e di K sono accessibili sperimentalmente, consente di discernere e valutare separatamente le variazioni di ψ e di ε connesse a tali azioni. Da tale duplice relazione può esser tratta in altre parole agevolmente la soluzione cercata del problema cinetico per ciò che riguarda la serie dei fenomeni catalitici, dei fenomeni fotochimici e delle influenze mediali.

22\. — Poi che, come è dimostrato dalle pagine precedenti, il valore dell'energia critica di una reazione determinata è comune alla reazione inversa, avvenga la reazione *per sè* oppure sotto l'azione di una causa acceleratrice, ne scende, in base alle relazioni precedenti, che una variazione nel valore dell'energia critica deve lasciare necessariamente immutato il valore della costante d'equilibrio. Ciò è assai chiaramente dimostrato dal fatto che l'espressione della costante d'equilibrio in funzione dei dati della dinamica gibbsiana, non contiene il termine ε.

Si deve quindi assumere in base a tali risultati che *in ogni azione acceleratrice, che lasci immutato l'equilibrio finale, la variazione della velocità di reazione è legata ad una variazione dell'energia critica della reazione stessa.*

Il meccanismo di tali azioni, che fu per sì lungo tempo oggetto di svariate ipotesi, d'indagini e di discussioni appassionate, vuol essere allora manifestamente ricondotto al compiersi di una o più

reazioni intermedie, caratterizzate da un valore dell'*energia critica* inferiore a quello della reazione svolgentesi *per sè* [1].

Riferendoci ad una rappresentazione oggettiva, che valga ad agevolare la comprensione di tale relazione, si può dire che nella *linea di cresta*, che separa i due campi di esistenza dei due sistemi antagonistici fra i quali si svolge la reazione, un'azione catalitica o un'azione fotochimica dell'ordine qui considerato, apre un passo ad altezza inferiore alla linea di cresta stessa.

Il fatto generale della diminuzione dell'energia critica nelle reazioni catalitiche e fotochimiche trova illustrazioni numerose nella serie dei valori dell'energia critica relativa, ch' è raccolta nella tabella a pag. 153 e seg. La comparazione dei valori non è sempre possibile per la ragione che non ad ogni reazione catalitica o fotochimica corrisponde una reazione che si svolge anche per sè.

23. — Quando per contro l'azione acceleratrice involge oltre ad un mutamento nella velocità di reazione anche una variazione dello stato di equilibrio del sistema, è forza assumere che l'*azione acceleratrice stessa si traduca* oltre che in un'eventuale variazione dell'energia critica ε, che rimane senza effetto sullo stato d'equilibrio della reazione, *anche in una variazione della differenza* $\psi_1 - \psi_2$ *fra le energie medie, quindi sulla tonalità termica della reazione stessa.*

Se si indicano fatti con K e K' i valori delle costanti d'equilibrio delle due reazioni, in assenza e in presenza del catalizzatore rispettivamente, si ha, poichè ε è comune alle due reazioni inverse

$$K = \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta}}$$

$$K' = \frac{k'_1}{k'_2} = e^{\frac{\psi'_1 - \psi'_2}{\theta}}$$

[1] Un interessante contributo alla conoscenza e alla rappresentazione del meccanismo d'azione nei fenomeni catalitici s'annuncia nei lavori, tuttora in corso, sulla catalisi dovuti a *W. C. Lewis* e ai suoi collaboratori (*Studies on catalysis.* I. *A. Lamble* e *W. C. Lewis*, Journal Chem. Soc. *105*, 2330 (1914). — II. ibid. *107*, 233 (1915). — III. *R. H. Callow*, *W. C. Lewis*

La variazione d'equilibrio dovuta all'azione acceleratrice considerata sarà legata alla variazione dell'energia media dalla relazione

$$\frac{K}{K'} = e^{\frac{U - U'}{\theta}}$$

nella quale $\psi_1 - \psi_2 = U$ e $\psi_1' - \psi_2' = U'$.

Se si assume ora che la variazione dell'energia media $\psi_1 - \psi_2$ sia misurata dalla tonalità termica della reazione o in altre parole, se si assume che la differenza $\psi_1 - \psi_2 = U$ coincida con la variazione d'energia che appare nell'isocora termodinamica di van 't Hoff, ciò che non ha evidentemente carattere di necessità [1] appare che *ad ogni variazione nello stato d'equilibrio di una reazione, sotto l'azione di un agente catalitico, o della luce o per influenza mediale, deve corrispondere una variazione nella tonalità termica della reazione.*

Questa relazione segue necessariamente dai dati della termodinamica classica e dipende dal fatto che gli spostamenti dell'equilibrio chimico per azione catalitica, fotochimica o mediale venivano solitamente considerati come eccezionali, d'incerta realtà e di oscura interpretazione se la sua enunciazione non è avvenuta prima d'oggi.

Nella rappresentazione dei fenomeni chimici in genere, che è oggetto di queste pagine, i fenomeni di spostamento di equilibrio chimico per le azioni considerate perdono evidentemente il carattere di oscurità, che fu loro proprio sino a ieri e riesce già possibile sin d'ora, scorrendo il copioso materiale sperimentale già raccolto sulle azioni catalitiche, fotochimiche e mediali, raccogliere casi numerosi di mutato equilibrio chimico.

Per ciò che concerne le azioni fotochimiche e mediali l'argomento non richiede illustrazione alcuna; i fenomeni di mutato equilibrio chimico sono troppo noti e in parte anche spiegati in modo plausibile.

---

e *G. Nodder*, ibid. *109*, 55 (1916). — IV. *R. O. Griffith* e *W. C. Lewis*, ibid. *109*, 67 (1916). — V. *W. C. Lewis*, ibid. *109*, 796 (1916). — VI. *R. O. Griffith*. *A. Lamble* e *W. C. Lewis*. ibid. *111*, 389 (1917). — VII. *W. C. Lewis*. ibid. *111*, 457 (1917). — VIII. ibid. *111*, 1086 (1917)).

Dell'interessante rappresentazione tentata dal *Lewis* (v. specialmente la nota V). sarà sufficiente aver qui fatto cenno.

[1] V. pag. 161-162.

Giova invece insistere brevemente sui casi analoghi, che si avverano nel campo della chimica catalitica e che sono sfuggiti sino ad oggi ad ogni tentativo di spiegazione.

24. — I casi di mutato equilibrio chimico per azione di un catalizzatore non costituiscono più oggi qualche caso isolato e hanno perduto per ciò il carattere di eccezionalità che fu loro attribuito inizialmente.

Il primo rilievo in questo ordine di conoscenze è dovuto a *Tammann* (1), che l'interessante fenomeno ha indagato in numerose ricerche sperimentali; il *Brode* (2), studiando l'equilibrio chimico nel processo di ossidazione del jodio poneva in evidenza un fatto analogo. Successivamente *A. E. Taylor* (3), studiando l'idrolisi della triacetina, il trigliceride dell'acido acetico, in presenza di acido solforico o di *lipasi* (dal ricino) poneva in rilievo il fatto che in presenza dei due catalizzatori si giungeva a due distinti stati d'equilibrio.

Seguiva il rilievo, reso anche più accuratamente dimostrativo, di *Bodenstein* e *Dietz* (4), che riguarda lo stato d'equilibrio nel processo di saponificazione del butirrato d'amile e il processo inverso di eterificazione.

Rilievi successivi, sempre nello stesso ordine di fatti. sono dovuti a *L. Rosenthaler* e a *P. H. Wirth* (5) sull'azione dell'emulsina nella reazione fra aldeide benzoica e acido cianidrico; a *Bredig* e *Fraenkel* (6) ed a *Ripley* (7) sulla catalisi degli eteri etildiazoacetici, per azione degli idrogenioni; a *Bredig* e *Stern* (8), nella formazione del benzoino per azione catalitica dei cianioni.

(1) Zeitschr. Physiol. Chemie XVI, 271 (1892): Zeitschr. Phys. Ch., 18, 426.
(2) Zeitschr. Phys. Ch., *49*, 208, (1904).
(3) Journal, Biol. Chem., II, 87, (1906).
(4) Zeitschr. Elektroch., *12*, 605, (1906); Atti VI Congres. Inter. Chim. Appl., Roma, 1906, voi. 6° pag. 157.
(5) L. Rosenthaler. Biochem. Zeitschr., *14*, 247; Arch. f. Pharma, *249*, 510, (1911): P. H. Wirth. Arch. d. Pharm., *249*, 382, (1911).
(6) Zeitschr. Elektroch., II, 525, (1905); Zeitschr. Phys. Chem., *40*, 202, (1907).
(7) Ber. d. Chem. Ges.. *40*. 4015, (1907).
(8) Zeitschr. Elektroch., *10*, 592, (1904; Zeitschr. Phys. Chem., *58*, 513. (1905).

A questo stesso ordine di fenomeni vuol essere ricondotto evidentemente anche il fatto rilevato da *Kling* (1) che la dissociazione dei vapori di alcooli della serie grassa a temperature elevate è diversa pei diversi catalizzatori, sebbene qui manchi la prova che si traiti di stati di equilibrio, in quanto lo stato finale non è stato raggiunto per le opposte vie.

25. — Riesce evidente che il postulato della chimica catalitica classica, per cui il catalizzatore si ritrova immutato alla fine delia reazione non è valido per le reazioni catalitiche di questo ordine.

L' « attività » dei catalizzatori che riesce definita da questa loro proprietà di mutare lo stato finale delle reazioni catalizzate è « specifica » evidentemente ad ogni catalizzatore e in un dato catalizzatore è soggetta alle attenuazioni stesse che si rivelano nelle azioni puramente accelerative.

Questo fatto emerge chiaramente dalle ricerche di *Lintner* e *Kröber* (2) sullo stato d'equilibrio raggiunto nella scissione idrolitica del maltosio per azione di *maltasi* attenuate a diverse temperature. Un rilievo analogo è dovuto a *O' Sullivan* (3) per ciò che riguarda la scissione idrolitica della destrina.

All'estremo della seria dei fenomeni compresi nell'ordine così definito sono forse finalmente da collocare le note azioni catalitiche dei sali di radio (scomposizione dell'iodoformio, trasformazione del fosforo giallo in fosforo rosso, scomposizione dell'anidride iodica, scomposizione dell'acqua) per quanto in questa serie di fenomeni si presentino condizioni del tutto distinte da quelle precedenti.

Non certo tali rilievi possono essere considerati assai numerosi per un'induzione di carattere generale; ma giova notare che l'induzione opposta, quella che suppone inalterati gli equilibri chimici da parte dei catalizzatori, ha fondamenti sperimentali anche più ristretti.

I rilievi di fatto si limitano, da questo punto di vista, a tre casi: alla scissione dell'acido iodidrico nei suoi costituenti già studiata da

(1) C. R., 152, 702, (1911).
(2) Proc. of. the Royal Society (1895). *28,* pag. 1050.
(3) Journal Chem. Soc., *16*, pag. 579, (1872); *1*, pag. 125. (1876).

Hautefeuille e da *Lemoine* (1), reazione che conduce ad uno stato d'equilibrio reale pel quale K = 0,19 quando la reazione si compie *per sè* e K = 0,186 quando la reazione si compie in presenza di spugna di platino; alla saponificazione dell'acetato etilico *per sè* e per catalisi degli idrogenioni studiata da *Berthelot*; alla formazione di idrogeno seleniato in presenza o in assenza di pietra pomice, studiata dal *Ditte* (2).

Non è quindi impossibile, si deve anzi ritenere come assai probabile, che tra i fenomeni catalitici, quelli che traggono seco una modificazione dello stato finale d'equilibrio della reazione abbiamo diffusione assai maggiore di quanto sia sinora dimostrato dall'esperienza diretta.

26. — Un'importante distinzione riesce così tracciata nell'esteso dominio dei fenomeni catalitici, considerata tale indicazione in tutta la sua generalità.

Una prima serie di azioni catalitiche non involge variazione alcuna nello stato finale della reazione catalizzata; la variazione di velocità è legata unicamente ad una variazione dell'energia critica ε delle due reazioni antagoniste e procede manifestamente dal compiersi di una reazione intermedia fra il catalizzatore e il reagente. Indicheremo le azioni catalitiche appartenenti a questa prima serie col nome di *azioni catalitiche di prima specie.*

Una seconda serie di azioni catalitiche comprende le azioni, che involgono una variazione dello stato finale della reazione; tali azioni, manifestamente legate ad una variazione dell'energia molecolare media ψ, oltre che dell'energia critica ε, indicheremo col nome di *azioni catalitiche di seconda specie.*

Riesce evidente per quanto è detto nelle pagine precedenti, che l'esistenza di queste azioni catalitiche di seconda specie non contrasta in alcun modo coi principi della termodinamica classica, ma solo ne limita e ne precisa il valore, ed implica d'altra parte l'abbandono di un postulato della chimica catalitica classica, cui l'esperienza non ha dato sufficiente conferma di fatti.

(1) Hautefeuille. C. R., *64*. 608. (1877); Lemoine. Ann. de Chim. et de Phys. [5], *12*, 145 (1877).

(2) C. R., *74-75*, 980 (1872).

La distinzione così tracciata riflette evidentemente assai da vicino una distinzione, che già aveva suggerito al *Lemoine* (1) lo studio della catalisi dell'acqua ossigenata in presenza di catalizzatori diversi. Il *Lemoine* nel suo recente ed esteso lavoro sperimentale distingue infatti l'insieme delle reazioni catalitiche da lui studiate in *catalisi chimiche* legate a reazioni chimiche intermedie fra i reagenti e il catalizzatore, e in *catalisi fisiche*, per le quali è forza supporre un'azione fisica del catalizzatore sul sistema catalizzato.

La questione che ha tanto a lungo e tanto vivamente appassionato l'indagine teorica e sperimentale sulla natura dei fenomeni catalitici — ricordiamo qui i nomi di Berzelius, di Liebig, di Nägeli, per limitarci ai maggiori — le agitate discussioni in sostegno delle dottrine fisiche e delle dottrine chimiche, si compongono oggi finalmente nella soluzione del problema, ch'è delineato in queste pagine: nella vasta congerie dei fenomeni catalitici, i due fenomeni, cui facevano capo le due diverse dottrine, sono ugualmente rappresentati (2).

27. — I fenomeni di *avvelenamento*, comuni ai campo catalitico e al campo enzimatico, possono essere raffigurati in duplice modo, in base alla rappresentazione dei fenomeni catalitici, ch'è svolta nelle pagine precedenti.

Il *veleno* potrebbe essere suscettibile di combinarsi col sistema chimico reagente, dando luogo peraltro ad una reazione diversa da quella che nel sistema stesso si svolge per azione del catalizzatore e che avrebbe per effetto di ricondurre le molecole reagenti al sistema primitivo; tale reazione, che potremmo indicare come *parassitaria* di fronte alla reazione chimica *principale*, che si svolge sotto l'azione del catalizzatore, potrebbe essere caratterizzata da un valore dell'energia critica ε_1 minore di quello dell'energia critica della reazione principale ε_2.

(1) C. R., *162*, p. 725 (1916).

(2) Non può evidentemente rientrare nei limiti del presente lavoro l'esame anche sommario delle svariate dottrine proposte pei fenomeni catalitici ed enzimatici nè dei rapporti loro con la rappresentazione, ch'è svolta in queste pagine. Non difettano peraltro estese esposizioni riassuntive nelle opere di Effront, di Oppenheimer, di Bayliss, di Sabatier e di Woker, per citare solo le opere maggiori.

Ne deriva evidentemente un'alterazione della curva di distribuzione energitica di Gibbs, pei valori di ε superiori ad ε_1 e quindi una « paralisi » graduale a seconda della differenza $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ e del rapporto quantitativo fra il catalizzatore e il « veleno » della reazione principale.

Il veleno potrebbe in altre parole essere considerato quale un catalizzatore « più attivo » caratterizzato cioè da un valore dell'energia critica minore di quello sotto la cui azione si svolge la reazione principale.

È chiaro allora, in base a tale ipotesi, che l'azione di avvelenamento dovrebbe presentare l'andamento termico proprio dei fenomeni catalitici, caratterizzato peraltro da un diverso valore dell'energia critica relativa e quindi da un diverso coefficiente di temperatura. L'*attività* di un veleno determinato per una reazione catalitica determinata dovrebbe essere in altre parole, crescente per crescenti temperature, relazione che da un punto di vista generale è verificata dall'esperienza.

Il problema è peraltro, si può dire, affatto nuovo alla ricerca e rappresenta perciò un campo d'indagine d'interesse notevole alla ricerca ventura.

Inoltre il *veleno* considerato sempre in base all'ipotesi ora svolta, dovrebbe essere caratteristico non già di un determinato catalizzatore, ma di una determinata reazione. Le classiche ricerche del *Bredig* [1] e dei suoi collaboratori sulle azioni di avvelenamento nella scomposizione catalitica dell'acqua ossigenata, sia per opera di enzimi che di catalizzatori inorganici assumono un alto significato a questo riguardo. Si può assumere sin d'ora come altamente probabile, in base ai risultati di tali ricerche comparative, che i fenomeni di avvelenamento studiato dal *Bredig* debbono essere ricondotti all'ipotesi esplicativa testè svolta,

Seguendo un criterio esplicativo diverso, si può assumere che l'azione di avvelenamento di un catalizzatore possa essere ricondotta ad una reazione svolgentesi fra il catalizzatore e il « veleno », reazione che toglierebbe al catalizzatore in diversa misura la sua « attività » originaria.

[1] Anorganische Fermente. Leipzig, 1901.

In questa seconda ipotesi, che risponde certamente ad alcuni casi reali, il veleno non è più caratteristico della reazione, ma è caratteristico del catalizzatore.

Non riesce possibile tracciare per ora altro criterio distintivo, che consenta di discernere nel fatto i due fenomeni descritti. La questione è evidentemente di dominio sperimentale.

28. — Le due ipotesi esplicative si ricollegano evidentemente ai fenomeni catalitici della prima specie. Pei fenomeni catalitici della seconda specie si presenta la possibilità di una terza ipotesi esplicativa: il veleno potrebbe essere costituito da un catalizzatore di seconda specie, per azione del quale l'intera curva di distribuzione energetica del *Gibbs* riuscirebbe alterata. Il veleno sarebbe cioè suscettibile di dar luogo a scambi energetici col sistema o col catalizzatore in senso opposto a quello dei catalizzatori ordinari.

Si presenta qui in altre parole la possibilità di un fenomeno già a lungo indagato e discusso, e tuttavia sino ad ora assai oscuro: il fenomeno di *catalisi negativa.*

Se e quanto nei fenomeni di catalisi negativa oggi conosciuti in numero assai elevato, siano diffusi gli esempi di catalisi dell'una e dell'altra specie, che potremmo indicare come *catalisi negative apparenti* e *catalisi negative reali*, è questione che può essere risolta solo caso per caso colla ricerca sperimentale.

29. — Una vasta serie di fenomeni enzimatici, che presi così nel loro insieme non differiscono in nulla dai fenomeni catalitici, si sottrae al criterio di distinzione testè tracciato, pel fatto che non conduce a stati d'equilibrio accessibili all'esperienza, ma dànno invece reazioni, che decorrono in un solo senso ed in modo, sperimentalmente almeno, completo. Soccorrerà qui evidentemente quale criterio di distinzione la misura sperimentale della tonalità termica della reazione considerata; si schiude qui un'altro esteso campo all'indagine sperimentale.

Non è certamente possibile oggi, precorrendo il risultato di tale indagine, stabilire se ed in quale misura siano diffusi fra i fenomeni enzimatici quelli che possono essere ricondotti ai fenomeni catalitici di prima specie e quelli che devono essere ricondotti al fenomeni catalitici di seconda specie.

Se si ha peraltro riguardo al fatto che l'insieme dei fenomeni enzimatici presenta una notevole *unità* di caratteri e che la variazione dello stato d'equilibrio finale della reazione enzimatica è comune ad alcuni di essi [1] è forza considerare fin d'ora come altamente probabile che le reazioni enzimatiche siano da porsi, nel loro insieme, fra le reazioni catalitiche di seconda specie.

Ove si rifletta agli intimi rapporti, onde i fenomeni enzimatici sono legati all'intero chimismo organico, è facile scorgere tutta l'importanza che la rappresentazione testè delineata dei fenomeni enzimatici assume nel più arduo e più complesso problema dell'attività chimico-biologica.

30. — I rapporti fra l'attività catalitica, misurata dalla variazione del coefficiente di velocità di reazione e la quantità di catalizzatore presente, estesamente investigati dall'Henry e dai suoi collaboratori, possono essere indagati movendo dalla considerazione svolta a pag. 138 Sono evidentemente da cercare nel vario grado di alterazione della curva di distribuzione energetica causata dal compiersi della reazione i complessi e mutevoli rapporti quantitativi rilevati dall'esperienza; un'indagine approfondita su questo lato del problema non può peraltro rientrare nei limiti del presente lavoro ed è fors'anco da considerarsi prematura.

31. — Ai criteri stessi, che hanno guidato lo studio dei fenomeni catalitici ed enzimatici, può essere evidentemente informata l'indagine sulla natura dei fenomeni fotochimici.

Avuto riguardo alle distinzioni già tracciate nelle pagine precedenti, apparirà allora che per le reazioni nelle quali l'azione fotochimica non induce alcun mutamento d'equilibrio e pei limiti nei quali si può assumere la validità del primo principio termodinamico, ad ogni azione di *estinzione fotochimica* corrisponderà una reazione di *chemoluminescenza*.

La corrispondenza generale di questi due fenomeni nell'intero dominio dei fenomeni fotochimici può essere infatti considerata quale fatto sperimentale.

[1] v. pag.. 43-44.

Quando per contro all'azione fotochimica corrisponde una variazione nell'equilibrio finale della reazione, all'estinzione fotochimica corrisponderà necessariamente il lavoro compiuto nello spostamento dello stato d'equilibrio.

La conoscenza delle relazioni tra fenomeni chimici e fenomeni di radiazione potrebbe oggi essere utilmente investigata in base ai concetti dinamici esposti in questo lavoro e alla conoscenza del meccanismo intimo dei fenomeni di radiazione; tale possibilità non può essere qui peraltro per ovvie ragioni che accennata.

32. — L'insieme delle considerazioni svolte e dei risultati conseguiti nelle pagine precedenti consentono di porre e risolvere più compiutamente il problema del significato fisico da attribuire alla costante della formola di *van 't Hoff-Arrhenius* che nel presente lavoro è stata designata con la differenza $\psi_0 - \varepsilon$.

Nella soluzione data dall'ipotesi d'*Arrhenius*, cui si è già ripetutamente accennato, tale costante rappresenta il calore di trasformazione delle *molecole inattive* in *molecole attive*. Non diversamente, nell'ipotesi di *Trautz* tale costante assume il valore della somma delle tonalità termiche delle reazioni intermedie, che si svolgono nella reazione considerata.

Il significato di tali relazioni in sè e nei suoi rapporti con la dottrina, che è oggetto di queste pagine, è già stato considerato [1].

Giova qui insistere piuttosto sul significato che a tale costante è attribuito nei lavori di *Marcelin* e di *Kohnstamm*.

Sì nel lavoro di *Marcelin* (l. c.) che nel lavoro di *Kohnstamm* (l. c.) apparsi a brevissima distanza uno dall'altro, la costante considerata assume il significato di «*affinità*» (Marcelin) e di «*potenziale termodinamico*», spoglio della parte che è funzione della temperatura (Kohnstamm).

L'assunzione non è senza un notevole significato e, nel campo dei fenomeni considerati dai due autori, riesce oltre che giustificato dalla sua utilità, anche seducente per le sue analogie.

Il potenziale termodinamico e l'affinità per tal modo definiti quali variabili sperimentali, regolerebbero le velocità di reazione secondo

(1) Vedi pag. 163.

la relazione di *van't Hoff-Arrhenius;* la tonalità termica di una reazione sarebbe data dalla differenza dei potenziali dei due sistemi antagonistici; la condizione di equilibrio di un sistema chimico sarebbe data dall'eguaglianza dei potenziali o delle affinità (reazioni solide), o da un rapporto delle concentrazioni inverso al rapporto dei potenziali o delle affinità (reazioni gassose). Le analogie che verrebbero così delineate fra il campo chimico e il campo fisico, consentirebbero di dare alle nostre conoscenze, o meglio, al nostro modo di considerare i fenomeni fisici o chimici, una rigorosa e preziosa unità.

L'insieme dei fatti raccolti in questo lavoro dimostra peraltro che non è possibile uscire dal campo ristretto dei fatti considerati dal *Marcelin* e dal *Kohnstamm* senza sacrificare tale unità di veduta. I fenomeni catalitici come i fenomeni fotochimici e le influenze mediali modificano sostanzialmente il valore della costante considerata ed è chiaro che nell'alternativa di assumere che la differenza di potenziale fra due sistemi chimici o fra le loro affinità possa dipendere dalle azioni accleratrici considerate o di rinunciare alla preziosa compiutezza analogica dei nostri modi di considerare le cose, converrà rinunciare alle assunzioni di *Marcelin* e di *Kohnstamm*.

Rispondentemente ai risultati essenziali del presente lavoro noi attribuiremo quindi alla costante considerata il solo significato che ad essa deriva dal postulato fondamentale: il valore dell'*energia critica relativa* della reazione, che è dato dalla differenza fra il valore dell'energia molecolare media all'inizio della scala delle temperature assolute, e l'energia critica.

Le considerazioni svolte pongono frattando in luce la molteplicità dei significati che ad uno stesso dato possono essere attribuiti da punti di vista diversi; nel seguito di questo lavoro verrà posto in luce il fatto che il rapporto fra la costante stessa e la temperatura può essere considerato come misura della diminuzione d'entropia, connessa al compiersi del fenomeno chimico cinetico considerato.

33. — Lo svolgimento della dottrina chimico-cinetica, ed è oggetto delle pagine che precedono, non involge altra ipotesi di quelle contenute nel postulato a base della trattazione. Come la meccanica di Gibbs, onde scende, non ha che un contenuto formale.

Dal punto di vista della conoscenza, strettamente considerato, l'introduzione di una rappresentazione dinamico-molecolare del fenomeno chimico non ha importanza nè utilità alcuna; ma è chiaro anche che una rappresentazione meccanica del fenomeno, quale ne sia il valore conoscitivo, è sola in grado di dare un'immagine del fenomeno stesso e di suggerire in base a criteri analogici l'indirizzo d'indagine per un progresso ulteriore della conoscenza. Lo studio della dottrina testè svolta in relazione alle odierne conoscenze, sulla costituzione atomica e molecolare, tratte dallo studio dei fenomeni di radiazione, di radioattività e dei fenomeni spettrali, potrebbe agevolmente condurre ad una rappresentazione più direttamente accessibile del fenomeno studiato e segnarne le relazioni molteplici coi fenomeni d'ordine diverso, ma ad esso legati da comunanza di cause.

L'indole del lavoro non consente più di un cenno al riguardo: è agevole riconoscere tuttavia la rispondenza formale fra la dottrina qui svolta e l'ipotesi formulata da *J. Thomson* (1) sulla genesi primordiale della materia, fra il concetto di *energia*, definito dal Gibbs e il concetto di «temperatura corpuscolare» introdotto dal Thomson stesso; rientrano evidentemente nello stesso ordine di fatti le singolarità segnalate e indagate dal *de Heen* (2) e da lui compresi in un ramo nuovo di scienza chimica suggestivamente dominato «metachimica»; i fenomeni di «molteplicità spettrale» e numerosi fenomeni analoghi.

34. — Alla serie di fatti e di relazioni, che sono considerati nelle pagine precedenti, si ricollegano fatti e relazioni dai campi contigui a quello considerato; sui quali giova richiamare qui l'attenzione e per segnalare qualche nuovo indizizzo d'indagine e per trarre da tali analogie maggior luce e più estesa conferma di fatti sulle relazioni indagate.

La rappresentazione dei fenomeni chimico-cinetici, ch'è oggetto del presente lavoro suggerisce anzitutto la spiegazione di un rapporto di dipendenza rimasto a lungo oscuro: il rapporto fra «attività chimica» e «stato nascente».

(1) Electricity and matter. Traduzione italiana Faè, Milano, 1905.

(2) Bulletin de l'Institut de Physique de l'Université de Liège, 1913, p. 681 e segg.

Se le molecole che in un sistema chimico reagiscono ad ogni istante sono quelle per le quali il valore dell'energia ha raggiunto nn valore critico, che l'esperienza dimostra notevolmente superiore al valore dell'energia media molecolare, è chiaro che nell'istante immediatamente successivo alla reazione il valore dell'energia delle molecole risultanti si manterrà vicino al valore critico per scendere poi via via negli istanti successivi in ragione degli scambi energitici con le altre molecole del sistema. L' « attività chimica » propria dei reagenti allo « stato nascente » appare allora evidentemente legato da una relazione intuitiva al meccanismo di reazione, ch'è assunto a base della dottrina chimico-cinetica svolta in queste pagine.

35. — La concezione dei fenomeno chimico che è qui svolta rende la legge di distribuzione di Boltzmann-Gibbs direttamente accesibile al controllo sperimentale.

Dall'ipotesi che un valore determinato dell'energia molecolare costituisca la condizione di reagibilità per la molecola stessa, scende direttamente che la variazione di energia legata ad ogni fenomeno chimico vuol essere riguardata quale valore medio di una serie di variazioni distribuite esse stesse secondo la legge di Boltzmann-Gibbs. Ma le variazioni di energia legate ad una reazione chimica possono agevolmente esser tradotte in differenze di potenziale elettrico; per cui lo studio di una reazione chimica a potenziale elettrico crescente sino al limite del potenziale minimo, cui corrisponde evidentemente la variazione media di energia, consente di determinare sperimentalmente la legge di distribuzione delle variazioni stesse.

La ricerca così concepita fu già compiuta dal *Bartoli,* che, con mirabile intuizione, seppe trarre dai risultati ottenuti la nozione della distribuzione delle variazioni d'energia, di cui più tardi Boltzmann e Gibbs dovevano dettare la legge.

Il concetto di *Bartoli* è troppo importante dal punto di vista del presente lavoro, e ne vedremo nel seguito le ragioni, perchè possiamo esimerci dal riassumerlo qui; nè potrebbe essere esposto in modo diù chiaro e riassuntivo che con le parolè stesso dell'utore.

Dopo aver constatato sperimentalmente che l'intensità della *corrente residua* in un elettrolita è funzione della differenza di potenziale fra gli elettrodi, il che dimostra l'insufficienza delle ipotesi esplicative

di *Clausius* e di *Helmholtz* (così come di quella d'Arrhenius si può aggiungere oggi), il Bartoli ([1]) così svolge la sua ipotesi:

« In questa ipotesi io ammetto che un liquido elettrolite la cui « molecola teoricamente richiederebbe per decomporsi una quantità « di calore Q, e per ciò una forma elettromotrice α Q Danieli ([2]) con- « tiene un certo numero di molecole le quali richiedono per decom- « porsi una quantità di calore inferiore a Q, variabile per le varie « molecole da Q fino allo zero, e quindi anche una forza elettromo- « trice variabile da α Q fino a zero; il numero relativo di queste « molecole che chiamerò *parzialmente dissociate* cresce rapidamente « col crescere della temperatura e ad una data temperatura e ad « un dato distante dipende in parte dalla storia precedente del liquido ».

Ammessa questa ipotesi e « chiamato N il numero di molecole « contenute nell'unità di massa del liquido...... se indichiamo con « $\varphi(q)$ una quantità che moltiplicata per l'elemento δq dà il numero « delle molecole che per essere decomposte abbisognano di una quan- « tità di calore compresa fra q e $q + \delta q$ sarà anche

$$N = \int_0^Q \varphi(q)\, d q .$$

« Se due elettrodi di superficie uguale, piani e paralleli sono im- « mersi nel liquido,.... indicata con $f(q)$ una quantità che moltipli- « cata per l'elemento δq dà il numero di molecole parzialmente dis- « sociate, la cui decomposizione richiede una quantità di calore « compresa fra q e $q + \delta q$ », il numero M di molecole che « nell'u- « nità di tempo vengono in contatto con gli elettrodi sarà

$$M = \int_0^Q f(q)\, d q .$$

« È chiaro allora che (caeteris paribus) l'intensità I della cor- « rente residua con una pila di forza elettromotrice E sufficiente a

([1]) Gazz. Chim. It. *13*, 27, 1883. Nuovo cimento [3], *11-12* (1882).
([2]) Essendo α una costante.

« decomporre le molecole che per decomporsi abbisognano di una
« quantità di calore K sarà

$$I = a \int_{o}^{K} f(q)\, d\, q\, .$$

Alla funzione $f(q)$ il Bartoli in base alle sue determinazioni sperimentali ha attribuito la forma

$$f(q) = c\, q^3 \qquad (c = \text{cost})$$

in luogo di quella che ad essa conviene, quale risultato della meccanica gibbsiana.

$$f(\varepsilon) = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

e che ad essa s'avvicina nel campo dei valori sperimentali.

La dipendenza della corrente residua dalla temperatura è stata indagata sperimentalmente dal Bartoli col risultato che nell'intervallo termico compreso fra 5^0 e 90^0 l'intensità della corrente residua cresceva da 1 a 30.

Considerato tale risultato sperimentale al lume della relazione data dalla dinamica generale esso può essere ricondotto alla formula cinetica

$$\log I = \frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}$$

dalla quale si ricava per $\psi - \varepsilon$ il valore 4110, cui corrisponde un coefficente di temperatura medio fra 5^0 e 90^0

$$\frac{I_{t+10}}{I_t} = 1.5$$

dell'ordine di grandezza stesso dei coefficenti chimico-cinetici.

Al Bartoli vuol essere perciò attribuito il merito insigne di avere scorto nel fenomeno della corrente residua il fatto della distribuzione energetica, ch'è base della dinamica gibbsiana. Se la natura della funzione ignota fosse stata investigata dal Bartoli, anzichè con metodo sperimentale, col metodo di Gauss, seguito già allora dal Max-

well per la distribuzione delle velocità, il nome di Bartoli dovrebbe oggi esser posto accanto a quelli di Maxwell, di Boltzmann, di Gibbs, tra i fondatori della meccanica statistica.

36. — Al fenomeno della corrente residua e alla spiegazione, che di esso ha dato il Bartoli può essere agevolmente collegato il fenomeno non meno oscuro delle *sovrastensioni elettrolitiche.*

Se si suppone infatti, ciò che vien fatto di assumere anche per molteplici altre ragioni, che l'idrogeno, che si svolge al catodo sia suscettibile di «sciogliersi» o di «combinarsi» col metallo stesso del catodo, in modo quanto si voglia labile, è chiaro che la scissione di tale combinazione per azione della differenza di potenziale elettrico sarà regolata dalla legge di distribuzione data dalla meccanica gibbsiana, seguendo una relazione del tutto analoga a quella che si verifica nel fenomeno della corrente residua.

Scende da ciò naturalmente che la curva delle intensità di corrente in rapporto alla sovratensione non può avere andamento rettitineo ma deve necessariamente presentare l'andamento curvilineo proprio dell'equazione di distribuzione energetica. Tale è nel fatto l'andamento dei dati sperimentali (1) che venne da *Möller* attribuito, sebbene con scarso fondamento evidentemente, alle impurezze dell'elettrolita.

Scende egualmente da tale rappresentazione che una relazione termica analoga a quella già rilevata dal Bartoli per la corrente residua dovrà reggere l'andamento delle curve di sovratensione con la temperatura. Dal punto di vista sperimentale il fenomeno non è stato peraltro ancora oggetto d'indagine.

Riesce agevole spiegare finalmente, in base alla stessa rappresentazione, la crescente «attività chimica» dell'idrogeno svolto a diverse sovratensioni, fatto che ha applicazioni di cospicua importanza nel campo delle riduzioni elettroliliche. All'idrogeno che si svolge al catodo per sovrantensioni crescenti dev'essere attribuita in altre parole *energia molecolare media* crescente, e tale è senza dubbio il significato della spiegazione formale che di tale fenomeno ha dato il *Nernst,* facendo corrispondere alla maggiore attività chimica una più alta «tensione».

(1) V. le ricerche di *Nernst* e *Caspari*, di *Möller*, di *Carrara.*

Da questo punto di vista il fenomeno si ricollega quindi ai fenomeni di « stato nascente ».

Una relazione del tutto analoga a quelle testè poste in rilievo si ripresenta nel fenomeno di ionizzazione dell'aria per azione di un filo incandescente. Il fenomeno che dal punto di vista formale può essere evidentemente ravvicinato al fenomeno della corrente residua, è stato investigato sperimentalmente dal Richardson [1], il quale ha attribuito alla relazione fra la temperatura T del filo e il grado di ionizzazione dell'aria misurata dall'intensità di corrente I ch'essa è capace di condurre, la forma:

$$I = a T^{1/2} e^{-\frac{b}{T}}$$

che ripete essenzialmente, chiarisce anzi e precisa la relazione tratta dalla meccanica gibbsiana (v.pag. 139).

Da un ordine di fenomeni apparentemente del tutto distinti da qnelli inizialmente considerati, scendono quindi conferme molteplici del postulato fondamentale posto a base della dottrina chimico-cinetica svolta riassuntivamente nel presente lavoro. Riesce così posta in luce per diversa via il fondamento sperimentale del postulato stesso e della costruzione di carattere deduttivo che su di esso riposa: il che consente di assegnare alla dottrina, ch'è oggetto di queste pagine, carattere deduttivo e induttivo ad un tempo.

PARTE IV. — I rapporti della chimica cinetica con la termodinamica classica.

37. — Scendono dalla dottrina chimico-cinetica che, nelle sue linee essenziali è svolta nelle pagine precedenti, alcune conseguenze d'importanza fondamentale sui rapporti fra fenomeni irreversibili e termodinamica classica.

Considerato il significato e il valore del postulato chimico-cinetico iniziale e degli svolgimenti successivi, è chiaro che in ogni fenomeno chimico-cinetico, e comprendiamo come sempre in questa

[1] Proc. Camb. Philos. Soc., *11*, 286, 1902. The emission of electricity from hot bodies. London 1916.

denominazione i fenomeni di evaporazione, di sublimazione, ecc., si compie una *selezione* dei sistemi molecolari, l'energia dei quali supera un valore determinato; nel sistema in cui il processo si svolge si avvera in altre parole naturalmente la *selezione molecolare*, che il Maxwell affidava all'intelligenza del suo demone.

In quali limiti tale fatto è compatibile col secondo principio termodinamico?

Ove si consideri l'importanza assunta dal secondo principio termodinamico nell'intera costruzione scientifica odierna, non è difficile farsi un concetto adeguato della portata e del significato del problema cosi posto. La discussione del quale richiederebbe assai più lungo discorso di quanto sia consentito dai limiti imposti al presente lavoro. La discussione verrà quindi limitata ai suoi argomenti essenziali.

38. — Il secondo principio termodinamico è suscettibile di formulazioni svariate. Nella sua forma più generale e più comprensiva esso si traduce nell'*impossibilità di un moto perpetuo di seconda specie* ed ha in questa forma carattere sperimentale e relativo.

A questa formulazione, che viene talora anche assunta come postulato, è direttamente legato il principio della *costanza* dell'*entropia*, Ma non è sfuggito all'analisi critica della termodinamica — e qui vuol essere sopra tutti ricordato il nome di *Poincaré* — che la validità del principio cosi espresso ha per condizione la reversibilità del processo considerato, e non può essere estesa a tutti i processi irreversibili se non arbitrariamente.

Per la prima volta si presenta ora nella rappresentazione dei processi chimico-cinetici, ch'è oggetto del presente lavoro, la possibilità di segnare le linee fondamentali di una termodinamica dei fenomeni irreversibili, che non sono compresi tra quelli considerati consuetamente nella termodinamica classica: i fenomeni di attrito, i fenomeni di conduzione termica, ecc.

Non indagheremo qui l'elemento divinatore contenuto nelle considerazioni svolte a questo proposito dai fondatori della termodinamica classica — v. Helmholtz, W. Thomson (Lord Kelvin) e Clausius — e dei loro continuatori — Maxwell, Boltzmann, Poincaré.

Contrariamente all'indirizzo termodinamico generalmente seguito da Clausius in poi, secondo il quale ogni fenomeno irreversibile è

necessariameate legato ad un aumento d'*entropia*, la rappresentazione dei fenomeni chimico-cinetici, ch'è oggetto di queste pagine, ci pone senz'altro di fronte ad una serie di fenomeni irreversibili che si compiono con *diminuzione* d'entropia.

Nella sua formulazione rigorosa e con le limitazioni note ed illustrate da Maxwell, dal Boltzmann, da Perrin e da altri, il secondo principio termodinamico può quindi ancora essese ritenuto valido. Ma si delinea oggi accanto alla termodinamica classica, che ha per oggetto i fenomeni reversibili, l'auspicata termodinamica dei fenomeni irreveversibili, che mentre limita esattamente il capo della termodinamica classica, pone per la prima volta in evidenza una vasta serie di processi irreversibili, che si compiono naturalmente con diminuzione d'entropia.

Da un punto di vista generale sono quindi da distinguersi nella serie dei fenomeni naturali:

1° i processi reversibili costituiti da una successione di stati d'equilibrio; nei sistemi nei quali si svolge un processo di tale natura l'entropia si mantiene costante;

2° una serie di processi irreversibili (conduzione termica, fenomeni di attrito, ecc.) che sono legati ad un aumento d'entropia del sistema nel quale il processo si svolge; la dottrina statistica di tali fenomeni (Maxwell, Boltzmann) pone in rilievo il carattere di relatività del secondo principio applicato ad essi;

3° una serie di processi chimico-cinetici irreversibili, che si svolgono con diminuzione dell'entropia del sistema; è la serie dei fenomeni considerati nel presente lavoro.

39. — Le relazioni chimico-cinetiche tratte dal postulato chimico-cinetico fondamentale consentono di valutare la diminuzione d'entropia legata al compiersi di un determinato processo chimico-cinetico.

Lo scopo può essere agevolmente raggiunto considerando lo svolgersi di un processo chimico elementare in base alla rappresentazione spaziale esposta all'inizio del presente lavoro. Se la reazione è caratterizzata dal valore $\psi_i - \varepsilon$ dell'energia critica relativa, il numero di molecole che in ogni istante attraversano la superficie critica è dato dalla espressione:

$$e^{\frac{\psi_1 - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

Le molecole che hanno attraversato la superficie critica ε ed hanno perciò reagito fanno parte di un sistema nuovo nettamente distinto dal precedente e che da esso può essere agevolmente separato. La separazione può essere compiuta neccanicamente se la reazione si compie fra diverse fasi (fenomeni di evaporazione, di sublimazione, di condensazione, di soluzione, di precipitazione, ecc.) o suppone la possibilità di far svolgere reazione considerata in collegamento con una reazione polifasica, il che si traduce in una separazione chimica del prodotto della reazione.

Nel processo chimico elementare per tal modo considerato una quantità di calore, commisurata alla differenza $\psi_1 - \varepsilon$ è passata isotermicamente alla temperatura θ, dal sistema iniziale al sistema antagonista. La variazione d'entropia legata a tale processo è data, per definizione, dal rapporto

$$-\frac{\psi_1 - \varepsilon}{\theta}$$

ed è negativa, corrisponde cioè ad una diminuzione dell'entropia iniziale.

Il processo elementare considerato non si svolge solo, naturalmente; da un punto di vista generale esso è accompagnato da un processo elementare opposto, pel quale l'aumento d'entropia del sistema sarebbe dato dall'espressione

$$-\frac{\psi_2 - \varepsilon}{\theta}$$

quando il processo si svolga isolatamente.

Quando i due processi elementari si svolgono insieme (reazioni limitate) la quantità di calore che passa dall'uno all'altro sistema è proporzionale all'energia critica relativa e alla velocità di reazione nell'istante considerato; la variazione d'entropia può allora essere commisurata alla differenza di tale prodotto.

Solo quando la reazione ha raggiunto il suo stato d'equilibrio la variazione d'entropia diventa nulla e il fenomeno rientra nel dominio della termodinamica classica.

Riassumendo si può quindi concludere che in un processo chimico elementare, considerato cioè separatamente dal processo chimico elementare antagonista, la diminuzione d'entropia del sistema è misurata dal rapporto

$$-\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}$$

accessibile sperimentalmente.

40. — A chi indaghi quale diffusione e quale portata abbiano in natura i fenomeni irreversibili della categoria testè definita — fenomeni chimico-cinetici — sarà facile scorgere che sono di origine chimico-cinetica la maggior parte delle azioni di moto che si presentano in natura. I fenomeni di evaporazione di condensazione, i fenomeni di combustione, l'intero chimismo organico rappresentano altrettanti processi chimico-cinetici, ai quali la serie dei congegni naturali mantiene il loro carattere di perennità.

Primeggia senza dubbio tra questi per importanza il processo di fotosintesi clorofilliana, che per quanto è detto nelle pagine precedenti, appare chiaramente quale processo legato ad una diminuzione d'entropia. Il processo di fotosintesi clorofilliana, considerato nella sua complessità, del che è indice la diversa complessità strutturale dei prodotti iniziali e dei prodotti finali della reazione, vuol essere manifestamente riguardato come la risultante di una serie di processi elementari, collegati fra loro in modo che il prodotto finale di una reazione costituisce il prodotto iniziale della reazione successiva. Nella serie delle reazioni cosi collegate, una o più hanno carattere fotochimico e, sebbene l'esperienza non abbia fornito ancora dati di sufficiente precisione al riguardo, si può assumere sin d'ora come altamente probabile che nel processo fotochimico considerato dell'energia luminosa sia convertita in energia chimica; che il processo sia cioè di seconda specie, seguendo la classificazione suggerita nel presente lavoro.

Il processo complessivo considerato è caratterizzato peraltro da un'energia critica relativa assai notevole, [1] a differenza della maggior

[1] Le ricerche di *Kreusler* e di altri sull'andamento della funzione clorofilliana con la temperatura assegnano all'energia critica relativa della reazione di fotosintesi un valore compresc fra 6.000 e 6.500.

parte delle reazioni fotochimiche, e la diminuzione d'entropia ad esso legata riesce perciò rilevante.

Il processo naturale che nell'economia organica e generale ha importanza suprema si rivela quindi non solo come un esempio di conversione di energia luminosa in energia chimica, ma anche di una diminuzione perenne d'entropia, cioè di una conversione dell'energia termica in energia chimica con processo isotermico

RIASSUNTO. — Se si assume, quale postulato chimico-cinetico fondamentale, che la condizione di reagibilità molecolare sia definita in un sistema chimico da un valore minimo dell'energia molecolare — cosiderata quale funzione delle coordinate generalizzate gibbsiane — la velocità di reazione in ogni istante può essere commisurata al numero di molecole che nell'istante considerato raggiunge il valore critico dell'energia molecolare definito dal postulato fondamentale.

L'espressione di tale postulato in base ai dati della meccanica gibbsiana conduce ad una relazione fra il coefficiente k di velocità di reazione, l'energia media molecolare all'inizio della scala delle temperature ψ_0, l'energia critica ε e la temperatura θ, della forma

$$k = e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

che ripete evidentemente la forma delle note relazioni sperimentali di van 't Hoff-Arrhenius.

La costante $\psi_0 - \varepsilon$ è indipendente dalla temperatura ed è propria ad ogni reazione; ed esprime la quantità d'energia che dev'essere fornita ad ogni molecola del sistema presa allo stato medio perchè diventi suscettibile di reagire.

Tale costante è stata denominata dal Marcelin « energia critica relativa » della reazione.

Lo studio sperimentale delle caratteristiche chimico-cinetiche di una serie di reazioni conduce ad una serie di valori sperimentali dell'enegia critica relativa, variabile entro limiti molto estesi — da zero a 100.000 — ma solitamente dell'ordine di grandezza 10^4.

Dalla relazione chimico-cinetica fondamentale per tal modo definita possono esser tratte le condizioni d'equilibrio chimico del sistema. Poichè il valore dell'energia critica è comune ai due sistemi

antagonistici fra i quali si svolge una reazione limitàta, il rapporto fra i valori del coefficiente di velocità conduce ad una relazione statica fra la costante d'equilibrio K e la differenza fra le energie medie molecolari dei due sistemi e la temperatura

$$k = e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta}}$$

che ripete la forma della nota isocora termodinamica di van 't Hoff; in essa la differenza $\psi_1 - \psi_2$ esprime la tonalità termica della relazione nei limiti di applicabilità del primo principio termodinamico.

Le condizioni chimico-cinetiche e statiche di un sistema chimico riescono in genere così definite dalla duplice relazione

$$\log k = \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}$$

$$\log K = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta}$$

la quale consente d'indurre le variazioni dell'energia media ψ e dell'energia critica ε dalle variazioni dei coefficenti k e **K** di velocità e d'equilibrio con la temperatura.

Esaminata col sussidio delle conoscenze così acquisite, la serie dei fenomeni catalitici, fotochimici e delle influenze mediali può essere ricondotta da un punto di vista generale ad una variazione dell'energia media molecolare o dell'energia critica della reazione, dovuta al catalizzatore, all'azione della radiazione o del solvente.

I fenomeni catalitici, fotochimici e mediali riescono per tal modo distinti in due categorie: azioni che lasciano immutato l'equilibrio chimico del sistema e che possono perciò essere ricondotti ad una variazione dell'energia critica della reazione; azioni che, oltre alla velocità di reazione, mutano anche le condizioni di equilibrio chimico e debbono perciò essere ricondotti ad una variazione dell'energia media molecolare.

Pei fenomeni catalitici, fotochimici e mediali della prima specie si deve assumere che la diminuzione dell'energia critica sia legata al compiersi di una reazione intermedia, rispondentemente ad una ipotesi che è già stata largamente suffragata di prove nel campo della chimica catalitica.

Pei fenomeni catalitici, fotochimici e mediali della seconda specie, la variazione di energia media molecolare involge la necessità di uno scambio energetico fra il sistema chimico e il catalizzatore, la radiazione, o il solvente, il che ripete nel campo catalitico come nel campo fotochimico un'ipotesi che trova ancora nei fatti la sua base sperimentale.

La rappresentazione dei fenomeni chimico-cinetici così definita rischiara soddisfacentemente alcuni fenomeni nei campi attigui a quello chimico-cinetico: alludo principalmente ai fenomeni compresi sotto il nome di «stato nascente», al fenomeno della «corrente residua» e al fenomeno delle «sovratensioni elettrolitiche».

Un'importante conseguenza della rappresentazione dei fenomeni chimico-cinetici ch'è esposta in queste pagine riguarda finalmente i rapporti fra i fenomeni chimico-cinetici e la termodinamica classica. Avuto riguardo al meccanismo di reazione qual'è definito dal postulato chimico-cinetico fondamentale, appare che in ogni fenomeno chimico-cinetico, e sono compresi in questa denominazione i fenomeni di evaporazione, di sublimazione, di condensazione, ecc., si compie una «selezione» dei sistemi atomico-molecolari caratterizzati da un valore dell'energia molecolare superiore all'energia media del sistema ogni fenomeno chimico-cinetico costituisce cioè una ripetizione dell'esperienza ideale di selezione molecolare del Maxwell.

Si delinea per tal modo in tale rappresentazione una dinamica dei fenomeni irreversibili che a differenza di quanto avviene negli altri fenomeni irreversibili finora studiati e nei fenomeni reversibili stessi, si compiono con diminuzione d'entropia.

Le limitazioni e il significato del secondo principio termodinamico, già scorti nelle acute analisi dei fondamenti termodinamici dovute a Maxwell a Boltzmann, a Mach, a Poincaré, ha evidentemente in tale rappresentazione la sua prima sanzione di fatto.

Milano — Dai Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura, dicembre 1916.

Sullo stato solido.

Nota di UGO PRATOLONGO.

Saggio di una nuova teoria dello stato solido.

Le indagini teoriche e sperimentali, onde furono oggetto negli ultimi decenni le proprietà caratteristiche dello « stato solido », e i risultati conseguiti hanno notevolmente esteso e approfondito le nostre conoscenze sull'argomento, che è venuto con ciò assumendo, specie negli ultimi anni, importanza dominante nell'intero dominio fisico.

I tentativi di rappresentazione dello « stato solido » che ne sono scaturiti — alludo principalmente alla teoria elettronica dei metalli, essenzialmente legata ai nomi di J. J. Thomson, di Riecke e di Lorentz, alla teoria meccanico-molecolare dei solidi legata essenzialmente ai nomi di Einstein, di Planck e di Nernst, alle dottrine magnetiche di Langevin e di Weiss — rinnovando ed estendendo il dominio delle dottrine atomistiche, segnano il sorgere e il costituirsi a scienza di un nuovo ramo di conoscenze, che se non ha raggiunto il grado di compiutezza delle nostre conoscenze sullo stato gassoso, racchiude già in sè e coordina una somma notevole di conoscenze sperimentali e teoriche.

La dottrina planckiana dei quanti di energia, che nel nuovo ordine di conoscenze ha significato e parte fondamentale, considerata sia quale premessa che quale risultato necessario delle dottrine meccanico-molecolari citate, raccolse inizialmente su di sè tutta l'attenzione degli studiosi.

L'esame critico della nuova dottrina — primeggia in questo campo la critica profonda quanto serena di H. Poincaré — non tardò a svelarne la intime insuperabili difficoltà; delle quali si rendeva conto, non ultimo, l'autore stesso, che nella più recente formulazione della dottrina dei quanti [1], era tratto a limitarne l'applicabilità agli scambi termici per contatto, nel dominio cioè cui la dottrina era stata estesa dal Nernst.

[1] *Planck*. Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese. — Sitzunber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. — Berlin 1914, pag. 918.

Le difficoltà, cui la dottrina s'incontra anche in questo campo non cessano dall'essere gravi; tanto da giustificare il bisogno, di cui già si rendeva interprete il Poincaré, di sottrarsi al suo carattere di necessità.

Nel corso di alcuni miei recenti studi sull'applicazione della meccanica statistica nel campo chimico-cinetico sono stato ripetutamente tratto a considerare la possibilità di ricondurre l'espressione di alcune proprietà caratteristiche dello stato solido alle espressioni note della meccanica statistica. La dottrina magnetica di Langevin, che rappresenta il primo e più notevole risultato conseguito in tale indirizzo di ricerca, poteva ben costituire il migliore auspicio per lo svolgimento ulteriore della ricerca stessa.

L'analogia delle interpretazioni meccaniche, suggerita dall'analogia delle espressioni analitiche, parve schiudere la via alla possibilità di una rappresentazione dello « stato solido », che sciogliesse, in parte almeno, le difficoltà che avevano sino ad ora ostacolato lo svolgersi dei tentativi precedenti.

Il nuovo tentativo non è stato infruttuoso, in quando pur lasciando insolute alcune nuove difficoltà, ha dimostrato la possibilità di svolgere dai dati fondamentali della meccanica statistica una nuova rappresentazione dello stato solido, che ha su quelle sino ad ora proposte il vantaggio di una maggiore semplicità ed unità di contenuto pur dividendone l'efficacia rappresentativa.

Il saggio presente è l'esposizione ordinata dei risultati conseguiti in tale tentativo.

I. — I calori specifici dei solidi in funzione della temperatura.

1. — Guidato nella ricerca da evidenti ragioni analogiche, ho anzitutto cercato di stabilire se la variazione dei calori specifici in funzione della temperatura, quale viene definita dalle estese ricerche sperimentali di Nernst e de' suoi collaboratori, non potesse essere espressa da una funzione della forma

$$c = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

tratta dalla meccanica gibbsiana e a cui la meccanica gibbsiana stessa conferisce un significo fisico assai facilmente accessibile.

Il tentativo ha sortito esito favorevole; nel fatto la variazione dei calori specifici in funzione della temperatura ha potuto essere espressa, con approssimazione del tutto soddisfacente e comunque non inferiore a quella delle note formule di Einstein, di Nernst e Lindemann, e di Debye, in base alla formula di meccanica statistica testè riportata.

Giova per la chiarezza dell'esposizione e prima ancora di considerare il risultato ne' suoi dettagli numerici, tradurre il risultato stesso e chiarirne il significato di fronte alla meccanica statistica.

2. — in un insieme di sistemi, la distribuzione energetica dei quali segua le leggi della distribuzione canonica, definita dalla meccanica gibbsiana, la funzione

$$e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

rappresenta, come è noto, il numero dei sistemi la cui energia supera il valore ε, essendo ψ, θ e φ rispettivamente *l'energia media dei sistemi* costituenti l'insieme, il *modulo di distribuzione* e una *funzione caratteristica* dell'insieme.

Le funzioni θ e φ hanno proprietà analoghe alla temperatura e all'entropia, nel campo termodinamico.

Riesce agevole penetrare, in base alla relazione così definita, il significato fisico da attribuire alla corrispondenza accertata fra l'andamento sperimentale dei calori specifici e la funzione, che ne è l'espressione analitica. La più semplice induzione che possa esser tratta da tale corrispondenza consiste nel ritenere che il calore specifico di un solido sia dato, per ogni valore di θ, dal numero dei sistemi atomici, la cui energia, alla « temperatura » θ, supera il valore critico ε.

Si viene ad assumere con ciò, evidentemente, che dei sistemi atomici, che costituiscono un solido, non tutti partecipino indifferentemente agli scambi termici, cui dà luogo il solido stesso, ma vi

partecipino solamente i sistemi atomici la cui energia, espressa in coordinate generalizzate, supera il valore critico ε.

La dottrina dei calori specifici, ch'è oggetto delle pagine che seguono, può allora essere svolta dal postulato fondamentale seguente:

La condizione affinchè un sistema atomico facente parte di un solido possa partecipare agli scambi termici del solido stesso, si è che l'energia del sistema, espressa in coordinate generalizzate, abbia raggiunto un valore critico minimo.

3. — Non è difficile scorgere il carattere e la portata del postulato fondamentale ora enunciato, ma giova illustrarne brevemente il significato per porre in rilievo le differenze essenziali del postulato fondamentale della dottrina dei quanti.

Il postulato definisce per ogni sistema atomico un valore critico ε dell'energia, espressa in coordinate generalizzate, al disotto del quale il sistema atomico stesso perde la facoltà di partecipare agli scambi termici, È come — traducendone il significato con un'immagine fisica consueta e perciò facilmente accessibile — se alla « temperatura interna » ε del sistema atomico considerato, corrispondesse un fenomeno di *congelazione* e che il sistema così irrigidito rimanesse in quiete termica a tutte le « temperature » inferiori ad ε.

Considerato in base a tale postulato fondamentale, il processo di riscaldamento di un solido, partendo dallo zero assoluto, viene a costituire, come già nella dottrina planckiana dei quanti d'energia, un processo essenzialmente discontinuo. Ove l'osservazione diretta potesse essere spinta ai limiti di grandezza dei sistemi atomici, il processo si rivelerebbe ai sensi con l'*accendersi* successivo di ogni singolo atomo, mentre la temperatura del solido, o meglio la temperatura di un gas ideale in equilibrio termico col solido stesso (scala di Lord Kelvin), viene crescendo in modo continuo.

Il fenomeno di discontinuità, già avvertito da Planck e da Nernst nello studio dei fenomeni di radiazione e di equilibrio termico, si ripresenta quindi anche nel nuovo postulato, ma con carattere e significato del tutto distinti, in quanto trae origine, non già da una discontinuità energetica, ma dalla stessa discontinuità atomica e dalla relatività della scala delle temperature di Lord Kelvin.

4. — L'andamento dei calori specifici dei solidi in relazione alle costanti atomiche e alla temperatura, può ora esser tratto, con metodo deduttivo e in base a dati della meccanica statistica, dal postulato fondamentale enunciato nelle pagine precedenti.

Se si assume infatti che in un insieme di sistemi definito dalla meccanica statistica, il calore specifico dell'insieme sia misurato non già dal numero complessivo dei sistemi facenti parte dell'insieme (legge di Dulong e Petit) ma dal numero dei sistemi che nelle condizioni considerate sono suscettibili di partecipare agli scambi termici, si scorge che il problema di determinare l'andamento dei calori specifici dei solidi in funzione delle costanti atomiche e della temperatura si riduce a quello di determinare il numero dei sistemi del complesso che nelle condizioni considerate sono suscettibili di partecipare agli scambi termici.

Se nei complesso considerato la distribuzione energetica risponde alla distribuzione canonica definita dalla meccanica statistica, il problema è assai facilmente solubile; il numero dei sistemi che in tale complesso, definito dal modulo di distribuzione θ. dall'energia media ψ e dalla funzione φ, hanno energia superiore al valore critico ε, è dato dall'espressione

$$e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

Se i postulati precedenti hanno rispondenza nel vero, l'espressione stessa misura evidentemente il calore specifico del complesso nelle condizioni definite.

I rapporti definiti dal Gibbs fra le funzioni ψ, θ e φ e l'energia media, la temperatura e l'entropia del sistema, rispettivamente, suggeriscono il tentativo di esprimere l'andamento dei calori specifici dei solidi con una funzione della forma

$$c = e^{\frac{A}{f(T)} + \text{cost}}.$$

Nel fatto l'andamento dei calori specifici dei solidi in funzione della temperatura ha potuto essere espresso, serbando un accordo del tutto soddisfacente con l'esperienza, in base alla formula

$$c = e^{-\frac{A}{T^{\gamma}} + \text{cost}} \qquad 1)$$

dove γ rappresenta una nuova costante, che non assume peraltro che pochi valori, costanti per gruppi assai numerosi di solidi.

Nelle tabelle 1-27, che sono raccolte in appendice al presente lavoro son esposti dettagliatamente i risultati del calcolo della funzione considerata e posti a raffrontò coi dati sperimentali [1].

La serie dei valori che le costanti assumono in base a tali calcoli è data dalle cifre seguenti [2]:

[1] I dati sperimentali e teorici esprimono sempre il *calore atomico*, che pei composti è ottenuto dividendo il *calore molecolare* per il numero degli atomi ond'è costituita la molecola.

[2] Il valore della *costante* è sempre riferito al *calore atomico* (v. nota precedente).

	Valori di γ	Valori di A	Valori della cost.
1. *Piombo*	4/3	23	0.83
2. *Tallio*	»	25	0.83
3. *Argento*	»	72	0.83
4. *Zinco*	»	74	0.82
5. *Rame*	»	108	0.81
6. *Magnesio*	»	110	0.83
7. *Alluminio*	»	155	0.84
8. *Diamante*	»	1250	0.84
9. *Cloruro d'Argento*	»	47	0.80
10. *Bromuro potassico*	»	58	0.84
11. *Cloruro potassico*	»	74	0.83
12. *Cloruro sodico*	»	95	0.82
13. *Ossido di calcio*	»	240	0.83
14. *Carborundo*	1	112	0.84
15. *Cloruro di Piombo*	»	15.8	0.84
16. *Cloruro d'Argento* (1)	»	15.5	0.86
17. *Silicio*	0.8	30	1.—
18. *Jodio*	1/2	1.75	0.91
19. *Joduro d'Argento*	»	2.70	0.98
20. *Joduro di Piombo*	»	3.2	1.09
21. *Ossido di Piombo*	»	5.3	1.04
22. *Solfo* (rombico)	»	5.4	1.05
23. *Calcite*	»	8.5	1.09
24. *Vetro di silice*	»	9.8	1.10
25. *Quarzo*	»	10.2	1.13
26. *Idrato calcico*	»	10.5	1.14
27. *Grafite*	»	14.2	1.1

5. — L'esame dei fatti, quali si traducono attraverso l'espressione or ora tentata, rivela anzitutto che vien meno nel campo, ch'è

(1) Manca l'indicazione di « forma ».

qui oggetto d'indagine, il rapporto di semplice equivalenza fra il modulo di distribuzione θ, definito dal Gibbs, e la temperatura.

Se il modulo θ voglia esser considerato quale funzione della temperatura, della forma

$$\theta = T^{\gamma},$$

o se il postulato fondamentale onde siamo partiti voglia essere modificato in modo da sostituire alla differenza $\psi - \varepsilon$ la funzione

$$(\psi - \varepsilon)\, T^{1-\gamma}$$

è problema la cui soluzione richiede una conoscenza assai più approfondita della struttura atomica e del meccanismo intimo degli scambi termici, e ch'è forza lasciare perciò alla ricerca ventura.

Posta sottoforma differenziale, la relazione diventa

$$\frac{1}{\theta}\, d\theta = \gamma \frac{1}{T}\, d\, T$$

il cui significato fisico può forse essere penetrato più agevolmente.

Tra le interpretazioni di cui tale relazione è suscettibile, vuol esser rilevata quella che definisce altrettante scale termiche, derivate dalla scala di lord Kelvin, in base alla relazione

$$\theta = T^{\gamma}$$

quanti sono i valori sperimentali di γ.

Ma del problema, che tale ipotesi delinea, è sufficiente aver qui fatto cenno.

6. — La serie dei dati raccolti nel quadro precedente e ordinati pei valori decrescenti di γ, segna tra i solidi, pei quali è noto con sufficiente esattezza l'andamento dei calori specifici con la temperatura, una distinzione assai decisa.

In un primo gruppo di solidi l'espressione dei calori specifici in funzione della temperatura in base alla formula 1) conferisce all'esponente γ il valore 4/3, comune a tutti i solidi del gruppo.

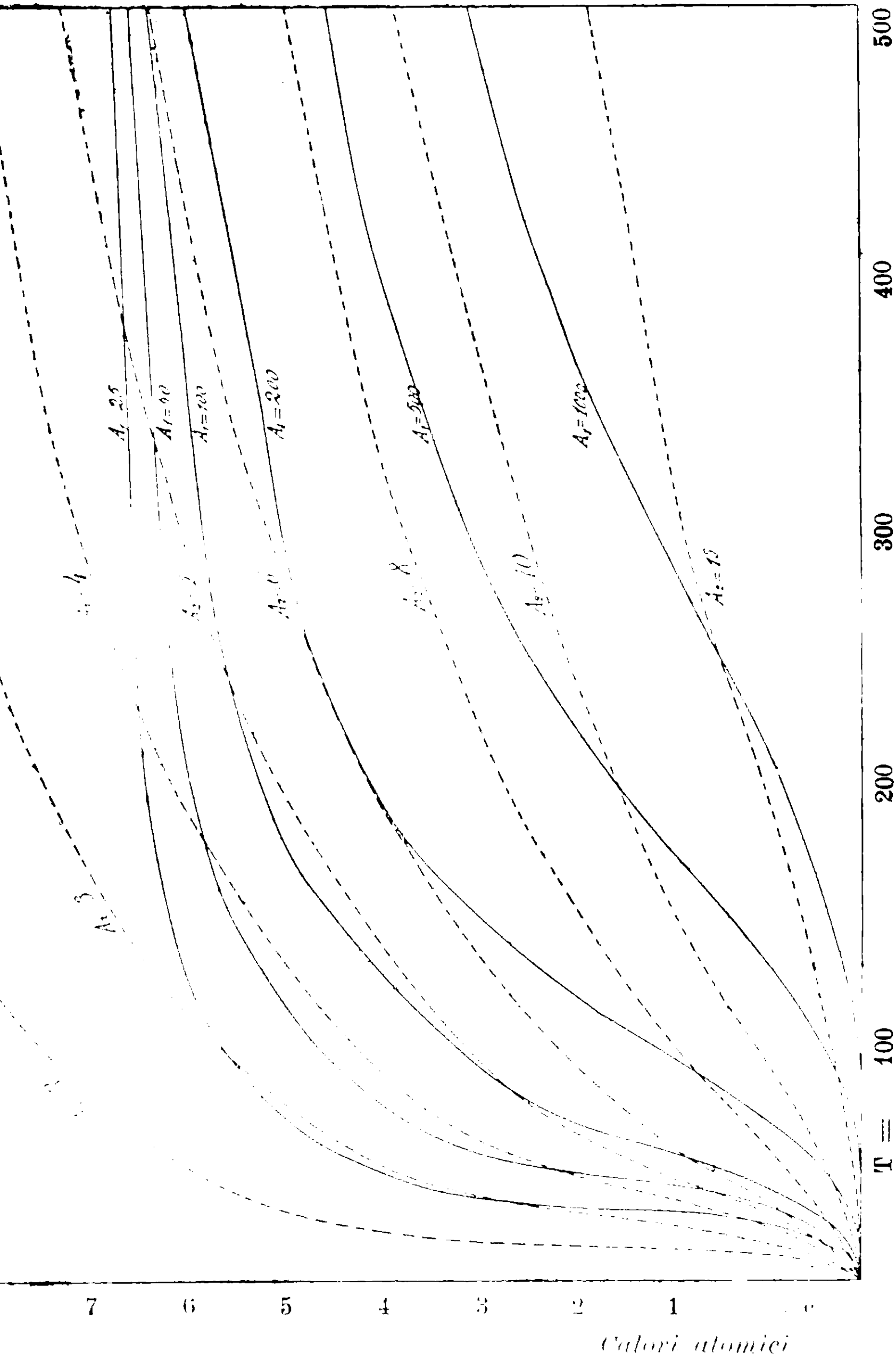
Per un secondo gruppo di solidi, l'esponente stesso assume il valore 1/2, ugualmente comune ai solidi del gruppo.

Fra i due gruppi si dispone un gruppo relativamente esiguo di solidi, pei quali l'esponente γ assume valori compresi fra **0, 8** e 1. — e che, seguendo un criterio analogico, non è possibile determinare oggi quanto fondato, potrebbe essere considerato come *anomalo* (1).

Se si accetta, almeno in linea provvisoria, tale prima interpretazione dei fatti — le ragioni saranno considerate nelle pagine seguenti — le curve dei calori specifici dei solidi in funzione della temperatura verrebbero distinte in due soli gruppi di diverso tipo, la rappresentazione grafica dei quali è data dai due gruppi di linee — continue e a tratti — del diagramma seguente (2).

(1) Nella serie dei dati sperimentali di Nernst e de' suoi collaboratori hanno andamento del tutto anomalo, dànno luogo cioè a curve che non sono riferibili in alcun modo ai tipi studiati, i dati sui calori specifici dell'*acqua*, del *benzolo* e dell'*allume*, e di poche altre sostanze.

La ragione di tali anomalie ci sfugge: ma la loro presenza giustifica in qualche modo la supposizione sopra riferita.

(2) Sitzungber. d. preuss. Akad. der Wiss. Berlin. 1912, II, p. 1167 e Segg. — *Kinetische Théorie fester Körper*, Vorträge etc. — Lepzig, Berlin 1914.

I calori specifici dei solidi in funzione della temperatura.

$$\left(c = e^{-\frac{A}{T^{\gamma}} + \text{cost}} \right)$$

I° Gruppo

II° Gruppo

La distinzione così tracciata era già apparsa nella sua prima parte almeno e in modo non meno deciso al *Nernst*, ([1]) nel tentativo di espressione dei calori specifici dei solidi col sussidio della formula di *Debye* ([2]).

Il fatto che dei solidi studiati a questo riguardo solo alcuni presentano calori specifici, la cui variazione in funzione della temperatura può essere espressa con sufficiente precisione con la formula di Debye, aveva già indotto il Nernst ad assegnare ai solidi appartenenti a questo gruppo « che nel loro complesso cristallizzano nel sistema monometrico » la caratteristica comune di essere *monoatomici.*

Poichè tale gruppo comprende oltre ai metalli e al diamante anche alcuni composti — il cloruro sodico e il cloruro potassico, ad esempio, come già aveva rilevato il Nernst — si rendeva con ciò necessario di considerare tali composti come « monoatomici » per ciò che riguarda la struttura cristallina.

Per contro dovevano essere naturalmente considerati quali « poliatomici » gli elementi non compresi nel primo gruppo, quali il *solfo*, lo *jodio* e la *grafite* il che, anche di fronte alle più recenti conoscenze sulla struttura della materia, costituisce una difficoltà non facilmente superabile.

7. — L'esame dei dati raccolti nel quadro precedente e delle correlazioni, onde i dati stessi sono legati alla forma cristallina dei solidi considerati, suggerisce come più verosimile l'ipotesi che la distinzione testè delineata abbia le sue origini, anzichè nel numero di atomi, che entrano a costituire la molecola, nel grado di simmetria proprio di ogni atomo e che si riflette nel grado di simmetria della forma cristallina della sostanza.

([1]) Ann. d. Phys. [4] *39*, 789 (1912).

([2]) Riuscirebbe naturalmente assai facile risolvere le curve del gruppo anomalo in due curve una appartenente al I gruppo e una appartenente al II, sì che le curve anomale apparisse quale somma di due curve normali del tipo diverso.

La cosa non avrebbe poraltro che assai scarso significato sino a che non riuscisse di *scomporre* in modo analogo le proprietà fisiche del composto stesso.

Le nostre conoscènze sulla struttura dell'atomo sono troppo imprecise perchè sia possibile definire oggi più esattamente tale ipotesi; o altrimenti la definizione, tratta da così incerti elementi di fatto, non potrebbe riuscire che arbitraria.

Lasciando quindi alla ricerca ventura il compito di definire più esattamente gli elementi del problema. ci limitiamo a segnalare qui alcune singolari coincidenze e regolarità, che possono rischiarare le vie alla ricerca ventura.

Fanno parte del primo gruppo definito nelle pagine precedenti tutti gli elementi metallici e i compòsti che cristallizzano nel sistema monometrico.

La serie degli elementi e dei composti, che fanno parte del secondo gruppo non rivelano altra caratteristica comune all'infuori della forma cristallina dimetrica o trimetrica ([1]).

Se si ha riguardo al singolare comportamento ottico dei metalli e che è senza dubbio in relazione al loro comportamento elettrico, non è probabilmente ingiusticato attribuire un'isotropia ottica, approssimata almeno, anche ai metalli che — come lo zinco e il magnesio — cristallizzano nei sistemi dimetrici.

Se tale modo di riguardare le cose potesse in qualche guisa essere giustificato dai fatti, la distinzione tracciata segnerebbe per la prima volta una relazione di notevole importanza fra le *costanti atomiche* di un solido e la sua *forma cristallina:* è agevole riconoscere infatti che la distinzione tracciata coincide con la distinzione fra solidi *otticamente isotropi* e *otticamente anisotropi.* É forza lasciare alla ricerca ventura lo studio ulteriore del problema, qui appena accennato.

([1]) La sola eccezione all' « uniformità » del gruppo parrebbe esser data dal *vetro di silice;* ma è peranco dubbio che la cosa abbia veramente carattere d'eccezione.

A parte il fatto che ad un solido amorfo può indifferentemente esser attribuito un grado di simmetria altissimo o nullo, a seconda del significato che si assegna al concetto di simmetria, rimarrebbe sempre a vedere trattandosi qui di una proprietà atomica, se l'assenza di elementi di simmetria è propria già della molecola di silice, nel vetro di silice, o non dipenda invece o solamente dall'ordinamento di queste nel solido.

Degli svariati problemi che solleva tale modo di vedere, non possiamo qui naturalmente nemmeno far cenno.

8. — L'espressione dei calori specifici dei solidi in funzione della temperatura in base alla formula

$$c = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}$$

tratta dalla meccanica gibbsiana, definisce un valore della differenza $\psi - \varepsilon$ costante per ogni specie atomica o molecolare e che, seguendo la nomenclatura già introdotta da R. Marcelin nella cinetica chimica, può essere indicata col nome di *energia critica relativa.* Essa rappresenta evidentemente la quantità di energia, che deve essere somministrata ad un sistema atomico, preso allo stato medio, perchè diventi suscettibile di partecipare agli scambi termici.

Da un punto di vista formale e per renderne più agevole l'intelligenza, lo costante stessa or ora indicata col nome di *energia critica relativa* può esser ravvicinata ad una « *temperatura* » critica, propria ad ogni specie atomica o molecolare. Come nella dottrina dei calori specifici svolta da Debye (l. c.) il calore specifico di un solido alla « temperatura » θ è funzione del rapporto $\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}$

L' analogia rimane peraltro puramente formale.

9. — L'esame dell'andamento dei calori specifici in funzione della temperatura, qual'è dato dall'espressione

$$c = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost.}}$$

rivela alcune singolarità degne di nota.

Derivata rispetto a θ, l'espressione stessa diventa

$$\frac{dc}{d\theta} = -\frac{\psi - \varepsilon}{\theta^2} e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost.}}$$

Poichè $\psi - \varepsilon$ è essenzialmente negativo, il coefficiente differenziale $\frac{dc}{d\theta}$ raggiunge un massimo pel valore di θ, che annulla la derivata seconda

$$\frac{d^2 c}{d\theta^2} = \frac{\psi - \varepsilon}{\theta^4} e^{\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \mathrm{cost}} (\psi - \varepsilon + 2\theta)$$

cioè per

$$2\,\theta_f = \psi - \varepsilon$$

L' « energia critica relativa » definita al paragrafo precedente è cioè doppia della temperatura θ_f cui ha luogo il flesso nella curva dei calori specifici.

10. — I dati sui valori dell'energia critica relativa sino ad ora raccolti sono in numero troppo esiguo, come esiguo ancora è il numero delle specie atomiche studiate a questo riguardo, per consentire un'indagine conclusiva sulle relazioni fra l'energia critica relativa caratteristica di ogni specie atomica e il peso atomico. É facile scorgere peraltro sin d'ora, in base all'esiguo numero dei dati raccolti, che l'energia critica relativa, precedentemente definita, è, come il volume atomico, il punto di fusione e alcune altre proprietà atomiche, funzione periodica del peso atomico.

Seguendo il criterio direttivo di *F. A. Lindemann* [1], che definisce il rapporto fra la frequenza atomica, la massa, il volume atomico e il punto di fusione dell'elemento, possono essere indagate le relazioni fra le costanti stesse e l'energia critica relativa, definita nelle pagine precedenti.

Se si assume infatti con Lindemann, che la temperatura di fusione di un solido sia caratterizzata dal fatto che a tale temperatura le ampiezze delle oscillazioni atomiche uguagliano, nell'ordine di grandezza almeno, le distanze atomiche, o in altre parole che alla temperatura di fusione il contenuto di energie di un solido, definito dalla temperatura T_f, sia uguale o proporzionale all'energia di moto dell'atomo, si giunge agevolmente alla relazione

$$T_f = k\,\nu^2\, m\, V^{2/3}$$

dove ν è la frequenza atomica, m e V la massa e il volume atomico al punto di fusione.

[1] Phys. Zeitschr. *11*, Pag. 609, 1910.

La serie dei valori di ν ottenuti da tale relazione rivelano una relazione di proporzionalità approssimata, quale il criterio stesso di Lindemann comporta, fra i valori di ν e i valori dell'energia critica relativa, definiti nelle pagine precedenti e pei solidi appartenenti al secondo gruppo ($\gamma = 0.5$).

Pei solidi appartenenti al primo gruppo ($\gamma = 4/3$) la relazione di proporzionalità approssimata è mantenuta, mutando naturalmente il coefficiente k di proporzionalità, ed esprimendo la temperatura di fusione T_f, anzichè sulla scala normale, sulla scala $\theta = T^\gamma$.

Il rapporto di proporzionalità fra l'energia critica relativa e la frequenza atomica, calcolata col metodo di Lindemann, è mantenuto, se alla relazione precedente viene data cioè la forma

$$T_f^\gamma = k \nu^2 m V^{2/3}$$

La serie dei valori di $\psi - \varepsilon$ e di ν ottenuti per tale via è raccolta nel quadro seguente:

I Gruppo	Valori di $\psi - \varepsilon$ dosunto dai calori specifici	Valori di ν calcolati in base alla formula $\nu = \left(\frac{T_f^\gamma}{m V^{2/3}}\right)^{1/2}$	Valori di $k = \frac{\psi - \varepsilon}{\nu}$
Piombo	23	5.2	4.4
Argento	72	16.34	4.4
Zinco	74	13.6	5.4
Rame	108	25.5	4.2
Alluminio	155	25.1	6.2
Diamante	1250	183	6.8

II Gruppo	Valori di $\psi - \varepsilon$ desunto dai calori specifici	Valori di ν calcolati in base alla formula $\nu = \left(\frac{T_f}{m V^{2/3}}\right)^{1/2}$	Valori di $k = \frac{\psi - \varepsilon}{\nu}$
Jodio	1.75	1.87	0.94
Solfo	5.4	4.47	1.20
Grafite	14.2	10.44	1.35

11. — L'esame dei fatti attraverso le relazioni precedentemente definite rivela una relazione di proporzionalità approssimata fra *l'energia critica relativa* propria di ogni specie atomica o molecolare e la *frequenza* definita in base al criterio di Lindemann.

$$\psi - \varepsilon = h\nu \qquad 2)$$

Ai due gruppi distinti nelle pagine precedenti, in base all'andamento caratteristico dei calori specifici con la temperatura, corrispondono due costanti di proporzionalità, il cui valore, nei limiti di ogni gruppo, non dipende dalla specie atomica o molecolare considerata.

Viene con ciò definita una nuova funzione

$$h = \frac{\psi - \varepsilon}{\nu}$$

un valore critico della quale nell'ambito di ognuno dei due gruppi considerati, limita la possibilità di ogni sistema atomico-molecolare a partecipare agli scambi termici.

Questa relazione consente di prospettare da un punto di vista nuovo le relazioni fra la dottrina, che nelle sue linee essenziali, è svolta in queste pagine e la dottrina degli scambi termici per *quanti,* ch'è legata ai nomi di Einstein, di Planck e di Nernst.

Sostituendo nella relazione fondamentale

$$c = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

il valore di $\psi - \varepsilon$ tratto dalla (2) si ha

$$c = e^{\frac{h\nu}{\theta} + \text{cost}}$$

nella quale h assume due valori diversi pei due gruppi di solidi distinti in precedenza, ma costante per ogni gruppo, indipendentemente dalla specie atomica considerata.

Come nella dottrina di Einstein-Planck, l'andamento dei calori specifici dei solidi in funzione della temperatura dipende dal rap-

porto $\frac{h\nu}{\theta}$, nella quale h ha carattere universale, sebbene assuma due valori per due gruppi di sostanze, ν è la frequenza atomica, θ una « temperatura », ch'è legata alla temperatura contata sulla scala di Lord Kelvin dalla relazione

$$\theta = T^{\gamma}$$

Una relazione di dipendenza, cui non è possibile peraltro ancora dare espressione analitica precisa, lega infine i valori della frequenza atomica, forniti dalle relazioni precedenti ai pesi atomici. La relazione ripete l'andamento periodico ben noto delle altre proprietà atomiche, il volume atomico, il punto di fusione, ecc. [1].

12. — Come dalla rappresentazione ora svolta degli scambi termici fra i solidi possa esser tratto il teorema di Nernst sul valore dell'entropia, è cosa tanto evidente da non richiedere dimostrazioni ulteriori.

Ed appare anche chiaro che le relazioni stabilite nelle pagine precedenti consentono — in linea generale — di definire il comportamento fisico e chimico di una specie atomica qualsiasi in base alla conoscenza degli elementi che possiamo indicare quali «caratteristiche primordiali » di ogni specie atomica: *il peso, il volume e la frequenza atomica.*

Il fatto che le due ultime caratteristiche appaiono funzioni periodiche, sebbene insufficientemente definite, del peso atomico, consente di considerare sin d'ora come probabile che si possa giungere un giorno a definire le caratteristiche fisiche e chimiche di una specie atomica in base alla conoscenza del solo peso atomico.

Ma di ciò, che appare oggi solo come una possibilità lontana, sarà sufficiente aver qui fatto cenno.

La dottrina dei calori specifici ch'è qui svolta nelle sue linee fondamentali suggerisce infine alcune considerazioni sul carattere e sulla validità della legge di Dulong e Petit e di quella derivata da Neumann, che giova notare s'in d'ora, pur rinunciando per ora a svolgerne più diffusamente il significato e la portata.

[1] Cfr. a questo riguardo anche *Biltz*, Zeitschr. Elektroch. *17*, 676, 1911.

I valori della *costante* nella formula che traduce l'andamento dei calori specifici con la temperatura

$$c = e^{-\frac{A}{T^{\gamma}} + \text{cost}}$$

che sono raccolti a pag. 199, dimostrano, se la rappresentazione tentata ha fondamento nel vero, che *la legge di Dulong e Petit e quella di Neumann sono valide come leggi limite,* a temperatura sufficientemente alta, in relazione al diverso valore dell'energia critica relativa, *per le specie atomiche e pei composti appartenenti al primo gruppo definito nelle pagine precedenti,* e che comprende i metalli tutti, e gli elementi e i composti, che cristallizzano nel sistema monometrico.

Il valore della costante di Dulong e Petit e di Neumann — valore limite — è comune a tutti i solidi del primo gruppo ed è prossimo a 6, 7 (1).

Per l'insieme dei solidi — elementi e composti — appartenenti al secondo gruppo, la validità delle leggi di Dulong e Petit e di Neumann non può essere assunta nemmeno al limite; è facile scorgere infatti, dall'esame dei valori delle *costanti* raccolte a pag. 199, che il calore atomico degli elementi e dei composti appartenenti al secondo gruppo, tende, col crescere della temperatura a valori meno convergenti di quelli del primo gruppo, ma che sono prossimi ad un valore doppio — 13.4 (2) — di quello voluto dalla legge di Dulong e Petit, 6, 7.

Riferendoci per maggiore chiarezza al diagramma precedente, riesce agevole scorgere che le curve che rappresentano l'andamento dei calori specifici di solidi appartenenti al I gruppo tendono uniformemente al limite 6, 7; per contro le curve che rappresentano l'andamento dei calori specifici dei solidi appartenenti al II gruppo tendono, sebbene in misura meno uniforme, ad un limite pressochè doppio.

Appare da ciò, e nei limiti d'approssimazione, che per ora consente l'esiguità dei dati sperimentali, che la validità delle leggi di

(1) log 6.7 = 0.83.
(2) log 13.4 = 1.12.

Dulong e Petit e di Neumann è limitata non solo al limite di temperatura definita nelle pagine precedenti, ma anche ed in modo fondamentale ad un gruppo di solidi, il primo tra quelli precedentemente definiti. Pei solidi non appartenenti a tale gruppo le leggi stesse sembrano essere applicabili in modo assai meno approssimato ed assegnando alla *costante* un valore pressochè doppio di quello della legge di Dulong e Petit.

Del significato che tale risultato, pure nella sua incertezza, può assumere di fronte alle dottrine qui svolte e all'indagine sulla costituzione atomica, non è possibile qui nemmeno far cenno,

II. — Il contenuto di energia del solidi.

13. — Se il processo di acquisizione di energia da parte dei solidi in equilibrio con un gas ideale a temperatura crescente viene rappresentato in base al postulato fondamentale svolto nel paragrafo precedente, gli incrementi di energia nei solidi sono, com'è stato già avvertito, forzatamente discontinui e ciò in ragione della struttura atomica stessa della materia, per cui l'equazione di distribuzione in fase, data dalla meccanica statistica, non ammette che radici intere.

Rappresentato in tal guisa il meccanismo degli scambi termici fra gas e solidi, è agevole rendersi conto del fatto che la legge dell'equipartizione dell'energia è qui elusa non dall'esistenza di un *quanto* insecabile di energia, ma dal meccanismo atomico stesso degli scambi energetici, per cui i singoli sistemi atomici si sottraggono all'equilibrio non appena la loro energia scende al disotto di un limite determinato. La discontinuità degli incrementi energetici ha, in altre parole, per fondamento la discontinuità degli incrementi della capacità termica, la quale seguendo le equazioni della meccanica statistica, s'accresce via via per gradi e repentinamente di nuovi sistemi atomici.

È agevole riconoscere in base a queste considerazioni che l'espressione analitica di questo processo discontinuo non differisce menomamente, coincide anzi con l'espressione del processo stesso tratta dall'ipotesi planckiana dei quanti di energia. La rappresentazione grafica del processo sarebbe data evidentemente dalla stessa

linea scalare, nella quale naturalmente il numero degli atomi e il valore critico ε dell'energia atomica, si sostituisce al numero degli oscillatori e al valore del *quanto* relativo.

Il calcolo del contenuto di energia dei solidi in funzione della temperatura non differisce perciò, salvo che nei simboli mutati, dal calcolo condotto in base alla ipotesi planckiana e conduce naturalmente al risultato stesso, che ha per espressione

$$E = \left(e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} - 1\right)^{-1}$$

Per brevità, questa espressione, che ricorrerà frequentemente nelle pagine, che seguono. verrà designatà, dal nome di Planck, che la propose la prima volta, col nome di *funzione planckiana.*

14. — Il carattere di discontinuità degli incrementi di energia nei solidi, considerato nelle pagine precedenti, dà ragione dell'impossibilità, inseperabilmente connessa con la stessa discontinuità atomica e col meccanismo degli scambi energetici fra solidi e gas, di determinare il contenuto di energia di un solido per integrazione diretta dell'equazione, che esprime l'andamento dei calori specifici con la temperatura: e per converso. dell'impossibilità di dedurre l'espressione dei calori specifici in funzione della temperatura per differenziazione della equazione dell'energia totale.

Si avvera qui con caratteri salienti la discordanza, già acutamente esaminata dal Perrin, fra i risultati del calcolo, che presume la continuità del fenomeno, e il fenomeno stesso.

Così, per differenziazione dell'equazione dell'energia totale dei solidi, si giunge all'espressione del calore specifico, ch'è data dalla formula di Einstein, che l'esperienza rivela solo approssimata.

Ad una espressione approssimata del contenuto di energia di un solido conduce egualmente l'integrazione diretta dell'equazione che esprime i calori specifici dei solidi in funzione della temperatura.

$$E = \int c\, d\theta = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}\, \theta = \theta\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

e, ponendo $log\, C = cost,$

$$E = C\,\theta\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}}$$

Questa espressione, che pure ricorrerà frequentemente nelle pagine seguenti, sarà designata, in omaggio a lord Rayleigh, che la propose per la prima volta, col nome di *funzione rayleighiana.*

É agevole scorgere che per piccoli valori di θ, il valore di E dato che questa espressione differisce sensibilmente da quello ottenuto dall'espressione dedotta a pag. 212, e che per valori di θ crescenti la differenza va diminuendo sino ad annullarsi per valori di θ sufficientemente grandi.

15. — L'espressione « rayleighiana » approssimata dell'energia dei solidi, testè desunta dall'equazione dei calori specifici, si presta meglio della relazione esatta « planckiana », definita nelle pagine precedenti, per lo studio dei rapporti fra temperatura ed energia.

È infatti agevole scorgere, dall'esame di tale relazione che per valori di θ piccoli di fronte a $\psi - \varepsilon$, il valore di E è dominato dal termine $e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}}$; per valori di θ grandi di fronte a $\psi - \varepsilon$, il termine $e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}}$ tende a *uno* e prevale via via nella determinazione di E il fattore $C\theta$. Per valori di θ sufficientemente grandi, l'espressione dell'energia contenuta nei solidi si riduce quindi alla forma

$$E = C\,\theta \quad .$$

L'espressione così ottenuta pone anche una volta in luce, come già l'espressione planckiana, il fatto, degno di rilievo, che nello stato solido la relazione fra energia e temperatura non è più di semplice eguaglianza, come nei gas, nè di proporzionalità diretta, se non nel campo delle alte temperature.

16. — La complessità strutturale dell'atomo e la varietà dei dispositivi, attraverso i quali si compiono gli scambi energetici nei solidi lascia scorgere agevolmente la possibilità che l'energia di

di moto nei solidi sia costituita da termini diversi, legati tra loro da una relazione non di semplice proporzionalità, come avviene per l'energia termica dei gas, ma da relazioni meno semplici. Mentre cioè una sola scala di temperature — scala di Lord Kelvin — è sufficiente a definire l'energia termica dei gas, si delinea, attraverso le considerazioni precedenti, la possibilità che ai diversi termini dell'energia di moto dei solidi possano corrispondere diverse scale termiche.

III. — La radiazione termica.

17. — Le espressioni date nel paragrafo precedente al contenuto di energia nei solidi rischiarano improvvisamente il problema, strettamente connesso al precedente, dell'espressione da assegnare alla radiazione termica in funzione della temperatura.

Basta infatti assumere che la quantità di energia irradiata da un solido ad ogni temperatura sia proporzionale al contenuto di energia del solido stesso a quella temperatura, perchè l'equazione della radiazione termica in funzione della temperatura assuma la nota forma planckiana o rayleighiana, a seconda che si parta dall'una o dall'altra delle due espressioni ottenute nel paragrafo precedente.

18. — La relazione di proporzionalità testè supposta fra contenuto di energia e radiazione termica, considerata in base al postulato fondamentale accolto inizialmente, assume un significato fisico assai facilmente accessibile e che si traduce evidentemente nella supposizione che *la condizione necessaria a che un sistema atomico o molecolare possa irradiare energia è data da un valore minimo della sua energia espressa in coordinate generalizzate.*

Esiste cioè un valore critico ε dell'energia atomica, espressa in coordinate generalizzate, al disotto del quale il sistema atomico perde la facoltà di irradiare energia, così come perde la facoltà di partecipare agli scambi termici per contatto. È agevole scorgere che i due fatti, necessariamente legati, vogliono essere riguardati come due aspetti diversi di uno stesso fenomeno fondamentale.

IV. — La conduttività elettrica e termica dei metalli.

19. — La relazione fra conduttività elettrica dei metalli e il loro contenuto in energia, ch'è stabilita dalla teoria elettronica dei metalli stessi, ha già suggerito a *Nernst* (¹) e a *Lindemann* (²) di indagare se l'espressione planckiana del contenuto di energia dei solidi non consentisse di esprimere l'andamento della conduttività elettrica dei metalli in funzione della temperatura.

L'indagine, sebbene condotta con metodo e intenti puramente analitici, ha dato ai due ricercatori risultati soddisfacenti.

Rimaneva ora ad indagare, proseguendo la ricerca nell'indirizzo stesso, se l'espressione rayleighiana del contenuto d'energia, pur essendo solamente approssimata, non potesse condurre ad una espressione analitica più semplice e perciò più efficace dal punto di vista rappresentativo.

Il tentativo non è stato senza risultato.

20. — Il fatto sperimentale già rilevato da *Kamerlingh Onnes* e *Clay* (³) che le curve di resistenza elettrica dei metalli puri in rapporto alle temperature, interseca l'asse delle temperature prima dello zero assoluto, ciò che assegnerebbe alla resistenza stessa un valore negativo allo zero assoluto, indica peraltro che il contenuto d'energia dei metalli non può da solo esser misura della resistenza elettrica dei metalli stessi.

L'ipotesi più semplice che possa esser suggerita da tale dato di fatto consiste nel supporre che nell'espressione della resistenza elettrica in funzione della temperatura entri un termine negativo di valore costante, sì da conferire all'espressione stessa la forma

$$R = \theta\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}} - r$$

(¹) l. c.
(²) l. c.
(³) Communications from the Phys. Laboratory Leyden, N. 107 c, pag. 25.

dove R è la resistenza elettrica alla temperatura θ e r la resistenza elettrica allo zero assoluto, presenta un sufficiente accordo coi dati sperimentali ottenuti da *Kamerlingh-Onnes* e dai suoi collaboratori.

La serie dei valori che le costanti che entrano nell'espressione precedente assumono in base ai valori sperimentali di *Kamerlingh-Onnes* sono raccolti nel quadro seguente:

	Valori di $\psi - \varepsilon$	Valori della *cost.*	Valori di r
Piombo	5.6	1.59	0.010
Oro	10.—	1.61	0.014
Argento	15.—	1.62	0.010
Platino	15.—	1.62	—

Il grado di concordanza fra i risultati del calcolo e i dati sperimentali è dimostrato dai dati raccolti nelle tabelle 28-31, poste in appendice al presente lavoro.

Dal confronto fra i valori di $\psi - \varepsilon$ ottenuti dall'esame di questo ordine di fenomeni e i valori della costante stessa dedotti dall'esame dei calori specifici appare che una relazione di proporzionalità lega le due serie di valori e quindi i valori stessi alla frequenza atomica.

Pei valori di r piccoli di fronte a R, la relazione precedente può esser messa sotto la forma

$$\frac{R}{\theta} = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \mathrm{cost}}$$

che può esser tradotta nel modo seguente: il rapporto fra resistenza elettrica di un metallo e la temperatura assoluta è proporzionale al calore atomico del metallo alla stessa temperatura.

A tale relazione era giunto già per via empirica il *Grüneisen* [1].

Riesce in oltre evidente che per valori di θ sufficientemente grandi di fronte e $\psi - \varepsilon$, e ad r la relazione

$$R = \theta e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \mathrm{cost}} - r$$

[1] Verhandl. d. physik. Gesellschaft. 1913, p. 186.

assume la forma

$$R = A_1 \theta \qquad (\text{cost} = \log A)$$

che riproduce l'espressione approssimata della variazione della resistenza elettrica in funzione della temperatura.

21. — Se la validità della legge di Wiedemann e Franz si mantiene anche nel dominio delle basse temperature, sì che la conduttività termica possa approssimativamente essere espressa dalla formula

$$C = \frac{1}{e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} + \text{cost}}$$

la relazione stessa viene ad assumere un significato fisico assai facilmente accessibile: la conduttività termica dei metalli è inversamente proporzionale al numero dei sistemi atomici la cui energia ha raggiunto nelle condizioni di temperatura date, il valore critico ε.

La relazione di proporzionalità, rilevata pure da *Grünheisen* (1), che lega il coefficiente di dilatazione termica di solidi al loro calore specifico, pone il fenomeno di dilatazione termica nel novero dei fenomeni statistici già considerati.

Le ricerche di *Debye* (2) e di *von Born* e *von Karman*, (3) delineano inoltre la possibilità di ricondurre al gruppo stesso la serie delle proprietà elastiche dei solidi.

V. — I fenomeni magnetici.

22. — Se i fenomeni magnetici e i rapporti di dipendenza, onde l'intensità di magnetizzazione è legata all'intensità del campo e alla temperatura, sono considerati ed indagati al lume della meccanica statistica, seguendo il concetto e il metodo stesso che ci ha guidato

(1) Ann. d. Phys. [4] *33*, 257, (1912).
(2) Ann. d. Phys. [4] *39*, 789, (1912).
(3) Phys. Zeitschr. *13*, 297 (1912).

nelle indagini precedenti, si giunge ad una rappresentazione dei fenomeni magnetici che non differisce essenzialmente che rinnova anzi in parte la teoria cinetica del magnetismo dovuta a *Langevin.*

Giova assumere a tale scopo che il numero dei magneti elementari che alla « temperatura » T e sotto l'azione di un campo H assumono l'orientazione del campo, sia dato dal numero dei magneti elementari la cui energia, espressa in coordinate generalizzate ha superato il valore critico ε.

Se la distribuzione energetica dei magneti elementari segue le leggi della distribuzione canonica di Gibbs, l'intensità I di magnetizzazione, in funzione dell'intensità del campo e della temperatura, sarà della forma

$$I = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \mathrm{cost}}$$

dove θ, modulo di distribuzione energetica dei magneti elementari, è una funzione da determinare della temperatura T e dell'intensità del campo H.

23. — I rapporti già noti e illustrati da *Langevin* fra intensità di magnetizzazione e energia cinetica molecolare, considerati in base ai risultati conseguiti nelle pagine precedenti, consentono di tracciare direttamente la relazione fra la suscettività magnetica $\varkappa$ e la temperatura.

Le due espressioni diversamente approssimate già ottenute per il contenuto d'energia dei solidi — formula planckiana e formula rayleighiana — conducono a due diverse espressioni della funzione cercata.

Dalla formula planckiana si ottiene per x un'espressione della forma:

$$\varkappa = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} - 1\,;$$

dalla formula rayleighiana approssimata si giunge all'espressione:

$$\varkappa = \frac{1}{\theta\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \mathrm{cost}}}$$

che per valori di θ sufficientemente grandi di fronte a $\psi - \varepsilon$, diventa evidentemente:

$$\varkappa = \frac{1}{k\,\mathfrak{C}}$$

In tale forma la relazione esprime la nota legge di *Curie*.

24. — L'indagine condotta con metodo induttivo sui rapporti fra il modulo θ di distribuzione energetica e l'intensità H del campo, rivela per una serie di fenomeni di magnetizzazione — quali si svolgono nei campi magnetici intensi — la corrispondenza pura e semplice:

$$\theta = H$$

e per un'altra serie di fenomeni — quali si svolgono nei càmpi magnetici deboli — la relazione:

$$\theta = H^2$$

La relazione fra l'intensità I di magnetizzazione e l'intensità H del campo ha quindi per espressione generale la formula:

$$I = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{H^n} + \text{cost}} \qquad 3)$$

nella quale n assume i valori 1 o 2, nei fenomeni d'induzione magnetica provocati da campi magnetici di *alta* o di *bassa intensità*, rispettivamente.

I dati numerici che illustrano tale induzione sono raccolti nella tabella 31-34 dell'appendice.

25. — Il valore rappresentativo della espressione testè raggiunta per l'intensità di magnetizzazione in funzione dell'intensità del campo, va oltre la cerchia dei fenomeni dai quali è stata tratta con metodo induttivo, per comprendere com'è agevole scorgere dall'esame delle rappresentazioni grafiche del fenomeno, una serie di fenomeni, che si sono sottratti sinora ad ogni rappresentazione: i fenomeni di *isteresi magnetica*. Il risultato conseguito pare schiudere in altre parole

la via ad una rappresentazione soddisfacente dei fenomeni di *isteresi magnetica.*

Ove il fenomeno venga considerato in base alla rappresentazione cinetica svolta nelle pagine precedenti, non è difficile scorgere che la singolarità del suo andamento è essenzialmente legata al carattere vettoriale del modulo di distribuzione energetica, — l'intensità H del campo — e dell'intensità di magnetizzazione che entrano nella espressione precedente.

La validità della formula (3 che esprime l'intensità di magnetizzazione in funzione dell'intensità del campo è evidentemente legata alla condizione che l'intensità iniziale di magnetizzazione — momento risultante dei magneti elementari — sia nulla.

In questo caso il ramo ascendente della curva schematica di Ewing segue e riproduce esattamente l'andamento della distribuzione statistica voluta dalla relazione 3).

Se per contro il processo di magnetizzazione s'inizia coi valori di H e di I, diversi da zero, l'andamento della curva di magnetizzazione segue egualmente la relazione 3), ove naturalmente la curva sia riferita e un nuovo sistema di assi opportunamente scelto.

Dato inoltre che il carattere vettoriale di I e di H consente alla prima di variare fra I_s e $-I_s$ (indichiamo con I_s l'intensità di saturazione) e alla seconda di assumere ogni valore positivo e negativo, nel che il fenomeno differisce essenzialmente di quelli *scalari* studiati nelle pagine precedenti, il valore della *costante* nella formula 3) dipende necessariamente dal valore iniziale di I e di H.

La relazione di carattere generale che lega l'intensità del campo assume allora la forma:

$$I_0 - I = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{H_0 - H} + \text{cost}}$$

nella quale I_0 e H_0 rappresentano i valori iniziali , opportunamente scelti, dell'intensità di magnetizzazione e del campo.

I diversi rami della curva rappresentativa dei fenomeni d'isteresi chimica possono essere tutti ricondotti — in altre parole — all'espressione generale della distribuzione statistica, con una trasformazione delle coordinate, e con la scelta opportuna dei nuovi valori delle costanti.

VI. — Riassunto e considerazioni generali.

26. — Se un solido viene riguardato quale un insieme di sistemi atomici in equilibrio statistico, nei quali la distribuzione dell'energia segua le leggi della distribuzione canonica definita dalla meccanica gibbsiana, riesce agevole dare del solido e delle sue proprietà caratteristiche una rappresentazione, le cui conseguenze s'accordano in modo del tutto soddisfacente con l'esperienza.

Le proprietà caratteristiche dei solidi, che sono oggetto di studio nel presente lavoro riescono distinte, in base ai criteri d'indagine seguiti, in due gruppi: un primo gruppo comprende le proprietà fisiche la cui variazione in funzione del modulo θ di distribuzione energetica è retto dalla relazione:

$$\omega = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}}$$

ove si indichi con ω una delle proprietà del gruppo.

Tale gruppo comprende i *calori specifici*, la *conduttività termica*, la *dilatabilità*, la *suscettività magnetica*.

Un secondo gruppo di proprietà fisiche, che comprende la *radiazione termica*, la *conduttività elettrica* e l'*induzione magnetica*, è legato alle variazioni di θ da una relazione, che ha per espressione rigorosa la formula planckiana:

$$\tau = \left(e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} - 1\right)^{-1} \qquad 4)$$

e per espressione approssimata, la formula rayleighiana:

$$\tau = \theta\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \text{cost}} \qquad 5)$$

ove con τ è ancora designata una delle proprietà appartenenti al gruppo.

Delle due funzioni — la 4) e la 5) — la prima è somma di una serie di incrementi discontinui, retti dalla legge di distribuzione stati-

stica; la seconda è integrale della funzione stessa di distribu zione statistica, supposta continua, ed è quindi solo approssimata, sebbene la differenza per le due funzioni tenda a zero al crescere di θ.

27. — La relazione fra il modulo di distribuzione θ e la temperatura T o il campo magnetico H è, per qualcuna delle proprietà considerate, di semplice eguaglianza.

Nel fenomeno di radiazione termica, come nei fenomeni di conduttività elettrica e termica o di suscettività magnetica è verificata la relazione:

$$\theta = T$$

Nel campo dei calori specifici la relazione fra θ e T non è di semplice eguaglianza, ma ha la forma:

$$\theta = T^{\gamma} \qquad (\gamma_1 = {}^1/_2, \gamma_2 = {}^4/_3)$$

e nel fenomeno di induzione magnetica si verificarono, nelle diverse condizioni, le due relazioni:

$$\theta = H \text{ e } \theta = H^2$$

rispettivamente pei fenomeni d'induzione magnetica dovuti e campi di alta o di bassa intensità.

Le ragioni di tale molteplicità di relazioni, che vanno cercate evidentemente nel meccanismo intimo degli scambi energetici, che si svolgono fra sistemi atomici, sfuggono per ora alla nostra conoscenza.

28. — Da un punto di vista generale e in base ai criteri di meccanica statistica già ripetutamente richiamati, l'andamento dei fenomeni compresi nel primo gruppo può essere ricondotto ad un meccanismo fondamentale di carattere comune: *a ciascuno dei fenomeni singolarmente considerati partecipano solamente i sistemi atomici la cui energia ha raggiunto un valore critico* ε. Al disotto di tale valore critico ε dell'energia, il sistema atomico considerato perde la facoltà di partecipare al fenomeno fisico considerato, come se alla « temperatura » ε avesse sofferto un fenomeno di congelazione.

Il valore di ε è diverso pei diversi fenomeni fisici considerati ed è caratteristico di ogni specie atomica o molecolare. Per le diverse specie atomiche o molecolari il valore stesso è legato alla frequenza atomica da una relazione di carattere generale.

Entro i limiti d'approssimazione che i metodi di ricerca consentono, la differenza $\psi - \varepsilon$ fra l'energia atomica media e l'energia critica, che può essere indicata col nome di *energia critica relativa*, appare proporzionale alla frequenza atomica.

Riesce con ciò definita, in base ai risultati conseguiti nel presente lavoro e alle conoscenze che scendono dal teorema di Nernst sul valore dell'entropia, una relazione di carattere universale, che regge l'andamento di una serie di fenomeni fisici e chimici in base agli elementi primordiali dell'atomo o della molecola considerata, la *massa* il *volume* e la *frequenza atomica.*

Le curve rappresentative dei calori specifici in funzione della temperatura sembrano raggrupparsi. per quanto è dato inferire dell'esame del materiale sperimentale sino ad ora raccolto, attorno a due tipi distinti; tale fatto segna nell'insieme dei solidi sino ad ora studiati da tale punto di vista una distinzione di carattere fondamentale, e nella quale sembra concorrere, quale unico elemento distintivo, la forma cristallina.

Se tale distinzione, ora appena adombrata e che richiede per essere definitivamente stabilita, una nuova estensione della ricerca sperimentale, ha rispondenza nel vero, riesce per la prima volta stabilita, almeno con alto grado di verosimiglianza, una relazione fra l'andamento delle proprietà fisiche dei solidi — i calori specifici, precisamente — e la forma cristallina dei solidi stessi.

L'andamento dei fenomeni compresi nel secondo gruppo è invece funzione del contenuto d'energia dell'insieme di sistemi considerato.

29. — L'espressione dei calori specifici, quale scende dal postulato fondamentale posto a base del presente svolgimento, rischiara di nuova luce il problema del significato o della validità delle leggi di Dulong e Petit e di Neumann; di fronte alla dottrina ch'è svolta in queste pagine e nei limiti in cui la dottrina stessa può ritenersi rappresentazione adeguata alla realtà, le due leggi sono da ritenersi valide quali leggi-limite, per temperature sufficientemente elevate,

ma limitatamente al primo gruppo di solidi precedentemente definito. Pei solidi appartenenti al secondo gruppo le due leggi sembrano conservare una validità almeno approssimata, sempre quali leggi-limite, ove peraltro si assegni, alla costante un valore pressochè doppio di quello consueto.

30. — E' da riguardare quale risultato saliente delle indagini esposte nel presente lavoro l'aver segnato le prime linee e fondamentali di una nuova rappresentazione dello stato solido e delle sue proprietà caratteristiche, del tutto soddisfacente, per quanto è dato giudicare in base ai risultati sinora conseguiti, ed indipendente dalla dottrina dei quanti.

Lo sviluppo ulteriore della dottrina qui appena adombrata e la soluzione dei problemi che l'indagine presente ha posto senza risolvere, è compito che in parte supera le forze dell'autore e in parte esige una nuova estensione di indagini sperimentali.

Milano. — Laboratorio di Chimica Agraria della Scuola Superiore d'Agricoltura, Gennaio 1918.

APPENDICE

I. — Dati numerici sui calori specifici dei solidi.

Nella colonna I sono riportati i dati sperimentali, nella colonna II i risultati del calcolo dei calori specifici in base alla formula

$$c = e^{-\frac{A}{T^{\gamma}} + cost}$$

1. - Piombo (Pb).

A = 23	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.83
T	I	II
23.0	2.96	3
28.3	3.92	3.66
36.8	4.40	4.37
38.1	4.45	4.46
85.5	5.65	5.87
90.2	5.71	5.93
200	6.13	6.45
273	6.31	6.56
290	6.33	6.57
332	6.41	6.60
409	6.61	6.65

(Nernst, Koref, Gaede, Magnus).

2. - Tallio (Tl).

A = 25	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.83
T	I	II
22.9	2.92	2.75
28.2	3.47	3.46
33.2	3.91	3.98
36.8	4.25	4.17
40.3	4.32	4.47
61.8	5.16	5.37
68.9	5.56	5.49
89.6	5.61	5.88
95.7	5.65	6.38
333	6.65	6.60

(Nernst e Schwers, Berl. Akad., 1914, p. 365).

3. - Argento (Ag).

A = 72	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.83
T	I	II
35	1.58	1.58
39.1	1.90	1.94
42.9	2.26	2.05
45.5	2.47	2.44
51.4	2.81	2.84
53.8	2.90	2.98
77	4.07	4.07
100	4.86	4.52
200	5.78	5.89
273	6	6.16
331	6.01	6.31
535	6.46	6.51
589	6.64	6.54

(Nernst, Koref, Bartoli, Magnus).

4. - Zinco (Zn).

A = 74	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.82
T	I	II
33.1	1.25	1.32
34.3	1.32	1.42
36.3	1.71	1.59
41	1.60	1.99
43.7	2.17	2.16
61.8	3.25	3.29
64	3.51	3.40
68	3.59	3.57
75	3.95	3.85
80	4.17	4.03
85	4.24	4.19
89	4.39	4.29
89.3	4.32	4.31
94	4.55	4.44
207	5.83	5.75
274	5.90	6
290	6.03	6.04
366	6.20	6.19
395	6.28	6.23

(Nernst, Ann. d. Physik, *36*, 1911, p. 412).

5. - **Rame** (Cu).

A = 108 $\gamma = {}^4/_3$ *cost* = 0.81

T	I	II
23.5	0.22	0.15
27.7	0.32	0.32
33.4	0.54	0.63
87	3.33	3.35
88	3.38	3·38
137	4.57	4.50
234	5.59	5.42
290	5.79	5.62
450	6.09	6

(NERNST, KOREF, GAEDE, MAGNUS).

6. - **Magnesio** (Mg).

A = 110 $\gamma = {}^4/_3$ *cost* = 0.83

T	I	II
27.2	0.35	0.30
30.2	0.458	0.45
33.2	0.577	0.63
38.9	0.843	0.97
45	1.218	1.38
57.2	2.145	2.13
74,3	3.155	3.02
84.1	3.698	3.39
93.8	4.558	3.71
273	5.95	5.89

(NERNST e SCHWERS, Berl. Akad., 1914, p. 369).

7. - **Alluminio** (Al).

A = 155 $\gamma = {}^4/_3$ *cost* = 0.84

T	I	II
32.4	0,25	0.21
35.1	0.33	0.31
83	2.41	2.57
86	2.52	2.69
88.3	2.62	2.81
137	2.97	4.17
235	5.32	5.37
331	5.82	5.89
433	6.10	6.16
555	6.48	6.45

(NERNST e LINDEMANN, Berl. Akad., 1912, II, p. 1162).

8. - Diamante (C).

A = 1250	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.84
T	I	II
30	—	—
42	—	—
88	0.03	0.003
92	0.03	0.003
205	0.62	0.59
209	0.66	0.61
220	0.72	0.74
222	0.76	0.77
232	0.86	0.85
243	0.95	0.97
262	1.14	1.09
284	1.35	1.35
306	1.58	1.58
331	1.84	1.86
358	2.12	2.09
413	2.66	2.59
1169	5.45	5.42

(NERNST, KOREF, DEWAR, WEBER).

9. - Cloruro d'argento (AgCl) (cristallizzato).

A = 47	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.80
T	I	II
22.5	1.39	1.15
26.6	1.72	1.62
31.3	1.99	2.09
43.1	2.75	3.09
68	4.20	4.26
72.2	4.32	4.40
81.3	4.60	4.63
91.4	4.91	4.85

(NERNST e SCHWERS, Beri. Akad., 1914, p. 365).

10. - Bromuro potassico (KBr).

A = 58	$\gamma = {}^4/_3$	*cost* = 0.84
T	I	II
78.7	4.74	4.68
82.5	4.76	4.78
85.4	4.82	4.89
89.2	5.03	5.01
329	—	6.61

(NERNST, Ann. d. Physik, *36,* 1911, p. 416).

11. - **Cloruro potassico** (KCl).

A = 74	$\gamma = 4/3$	*cost* = 0.82
T	I	II
22.8	0.58	0.49
26.9	0.76	0.81
30.1	0.98	1.09
33.7	1.25	1.41
38	1.83	1.86
48.3	2.85	2.57
52.8	2.80	2.80
57.6	3.06	3.14
63.2	3.36	3.43
70	3.79	3.74
76.6	4.11	4
86	4.36	4.31
137	5.25	5.28
235	5.89	6.02
331	6.16	6.28
416	6.36	6.40
550	6.54	6.51

(NERNST, KOREF, MAGNUS).

12. - **Cloruro sodico** ($NaCl$).

A = 95	$\gamma = 4/3$	*cost* = 0.82
T	I	II
25	0.29	0.26
25.5	0.31	0.28
28	0.40	0.50
67.5	3.06	2.98
69	3.13	3.04
81.4	3.54	3.55
83.4	3.75	3.62
138	4.87	4.86
235	5.76	5.69

(NERNST, KOREF).

13. - **Ossido di calcio** (CaO).

A = 240	$\gamma = 4/3$	*cost* = 0.83
T	I	II
28.2	0.055	0.010
41.5	0.128	0.14
51.6	0.325	0.37
60.1	0.535	0.63
68.4	0.805	0.95
85.2	1.572	1.38
89.3	1.697	1.70

(NERNST e SCHWERS, Berl. Akad., 1914, p. 369.

14. – **Carborundo** (SiC).

A = 112 $\gamma = 1$ *cost* = 0.84

T	I	II
52	0.050	0.047
56.6	0.072	0.072
59.5	0.089	0.091
63.1	0.098	0.11
68.7	0.152	0.16
84.5	0.245	0.32
96.5	0.507	0.48

(Nernst e Schwers, Berl. Akad., 1914, p. 365).

15. – **Cloruro di piombo** ($PbCl_2$).

A = 15.8 $\gamma = 1$ *cost* = 0.84

T	I	II
15.6	0.72	0.67
19.8	1.03	1.09
24	1.17	1.52
27	1.63	1.80
54.9	3.49	3.56
61.5	3.91	3.83
84.4	4.46	4.50
87.7	4.52	4.57
106.5	4.97	4.91
205.5	5.80	5.79
330	6.17	6.19
405	6.32	6.32
430	6.42	6.35

(Nernst, Ann. d. Phys., *36*, 1911, p. 429).

16. – **Cloruro d'argento** (AgCl).

A = 15.5 $\gamma = 1$ *cost* = 0.86

T	I	II
23.5	1.59	1.58
26.4	1.72	1.87
32.8	2.39	2.43
45.6	3.62	3.31
87	4.87	4.80
116	5.17	5.32
207	5.90	6.09
390	6.50	6.60
405	6.80	6.64
430	6.86	6.67

(Nernst, Ann. d. Phys., *36*, 1911, p. 429).

17. – **Silicio** (Si).

A = 30 $\gamma = 0.8$ *cost* = 1

T	I	II
20.1	0.031	0.018
24	0.053	0.044
28.2	0.086	0.083
33.7	0.152	0.158
39.7	0.248	0.263
44.6	0.352	0.363
53.1	0.548	0.562
65.6	0.826	0.891
76.2	1.125	1.14
89.8	1.524	1.47
330.1	5.19	5.24

(Nernst e Schwers, Beri. Akad., 1914, p. 369).

18. - **Jodio** (J).

A = 1.75	$\gamma = {}^1/_2$	*cost* = 0.91
T	I	II
28.3	3.78	3.80
33.5	3.97	4.07
36.5	4.17	4.17
77	5.38	5.13
186	5.92	6.02
235	6.36	6.31
298	6.64	6.45

(NERNST, Ann. d. Physik, *36*, 1911, p. 427).

19. - **Joduro d'argento** (AgJ).

A = 2.70	$\gamma = {}^1/_2$	*cost* = 0.98
T	I	II
29.9	2.92	3.09
75.5	4.85	4.68
79.8	5.08	5.01
137	5.69	5.62
187	6.10	6.03
234	6.16	6.31
330	6.91	6.76

(NERNST, Ann. d. Phys., *36*, 1911, p. 428).

20. - **Joduro di piombo** (PbJ_2).

A = 3.2	$\gamma = {}^1/_2$	*cost* = 1.09
T	I	II
22.3	2.37	2.57
26.2	2.62	2.88
38.2	3.58	3.71
50.6	4.40	4.36
62.1	4.90	4.78
89.4	5.70	5.62
95.6	5.80	5.75

(NERNST e SCHWERS, Berl. Akad., 1914, p. 369).

21. - **Ossido di piombo** (PbO).

A = 5.3	$\gamma = {}^1/_2$	*cost* = 1.04
T	I	II
21.3	0.775	0.776
25	0.975	1.04
30.5	1.235	1.20
37.1	1.505	1.48
42.1	1.725	1.66
52.5	2.085	2.04
67	2.490	2.45
79.8	2.880	2.82
92.7	3.210	3.16

(NERNST e SCHWERS, Berl. Akad., 1914, p. 369).

22. - **Solfo rombico** (S).

$A = 5.4$ $\gamma = {}^1/_2$ *cost* $= 1.05$

T	I	II
22.7	0.96	0.83
25.9	0.99	0.99
27.5	1.04	1.04
28.3	1.08	1.09
29.9	1.14	1.14
57	2.06	2.16
69	2.29	2.51
83	2.70	2.88
93	2.93	3.09
138	3.63	3.89
198	4.72	4.68
235	4.93	4.98
297	5.47	5.44

23. - **Calcite** ($CaCO_3$).

$A = 8.5$ $\gamma = {}^1/_2$ *cost* $= 1.09$

T	I	II
22.3	0.199	0.19
26.2	0.220	0.27
33.4	0.318	0.41
38.8	0.450	0.52
41.7	0.519	0.59
48.4	0.693	0.74

(Segue).

(Seguito).

T	I	II
52.5	0.813	0.83
57.8	0.968	0.93
63.7	1.11	1.04
69.3	1.26	1.17
78	1.46	1.35
88.2	1.74	1.51
298	3.76	3.98

(NERNST e SCHWERS, Berl. Akad. 1914, p. 369).

24. - **Vetro di silice** (SiO_2).

$A = 9.8$ $\gamma = {}^1/_2$ *cost* $= 1.10$

T	I	II
26.5	0.21	0.15
29.4	0.21	0.19
35.2	0.28	0.28
42.6	0.44	0.40
84	1.05	1.07
138	1.77	1.82
233	2.96	2.88
331	3.77	3.63
416	4.27	4.17
556	4.80	4.79

25. - **Quarzo** (SiO_2).

A = 10.2 γ = 1/2 *cost* = 1.13

T	I	II
25.8	0.14	0.13
28.75	0.17	0.17
31.2	0.17	0.20
36.1	0.26	0.27
84.3	1.01	1.04
89	1.08	1.12
92.6	1.13	1.17
138	1.76	1.82
233	2.97	2.88
331	3.79	3.71
416	4.37	4.26
556	5	5.01

(NERNST, Ann. d. Phys., *36*, 1911, p. 429).

26. - **Grafite** (C).

A = 14.2 γ = 1/2 *cost* = 1.1

T	I	II
38.1	0.07	0.07
28.7	0.06	0.03
44.1	0.10	0.10
58.8	0.14	0.19
85	0.305	0.40
137	0.688	0.87

(Segue).

(Seguito).

T	I	II
232	1.496	1.66
284	1.92	2.04
334	2.39	2.39
412	3.04	2.81
622	4	3.80
1095	5.45	5.24
1250	5.60	5.62

27. - **Idrato calcico** ($Ca(OH)_2$).

A = 10.5 γ = 1/2 *cost* = 1.14

T	I	II
21.4	0.0986	0.072
26.3	0.142	0.12
31.4	0.163	0.18
37.6	0.216	0.27
40.7	0.257	0.30
47.4	0.336	0.41
50.4	0.460	0.45
63.8	0.590	0.67
76.2	0.810	0.85
86	1.018	1.02

(NERNST e SCHWERS, Berl. Akad., 1914, p. 365).

II. — Dati numerici sul calcolo delle resistenze elettriche.

Nella colonna I sono segnati i valori sperimentali del rapporto $\frac{R \cdot 10^4}{T}$ fra la resistenza elettrica e la temperatura assoluta; nella colonna II sono segnati i valori calcolati in base alla formula

$$\frac{R}{T} = e^{\frac{A}{T} + cost} - r$$

28. - Piombo (Pb).

A = 5.6 — *cost* = 1.59

T	I	II
14.39	9.10	16
18.02	12.8	18.3
20.31	14.9	19.7
56.48	30.3	32
68.57	31.6	33.1
77.94	32.4	33.7
89.44	32.9	34.0
169.46	35.2	35.8
273.09	36.6	37
289.42	36.7	37.2

29. - Oro (Au).

A = 10 — *cost* = 1.61

T	I	II
11	2.3	
12	2.26	
14.19	2.56	
17.87	3.18	
20.07	3.99	
57.66	23.1	25.5
68	26.3	28.4
75.13	27.8	29.6
90	30.1	31.7
170	34.9	35.7
273	36.6	37.1

30. - **Argento** (Ag).

A = 15 *cost* = 1.62 $r = 0.010$

T	I	II
13.9	12.2	3.46
20.2	9.36	7.41
68.4	24.1	25.1
77.9	26.6	26.9
89.5	28.7	28.2
133.2	33.3	32.3
169.3	35	33.9
272.1	37	37.1
372.8	38.1	37.1

(KAMERLINGH-ONNES, Communication of the Phys. Lab. Leyden, n. 99, p. 23).

31. - **Platino** (Pt).

A = 15 *cost* = 1.62 $r = 0$

T	I	II
14.2	7.54	3.63
17.9	6.93	6.02
20.3	7	7.5
56.5	19.5	22.4
60.9	21.1	23.4
68.4	23.4	25.1
78	25.7	26.9
90.3	28	28
114	31.1	30.9
132.9	32.6	32.3
164	34.3	38.8
169.3	34.5	33.8
186	34.9	34.6
214.5	35.8	35.4
242.6	36.2	36.3
273.1	36.6	37.1

(KAMERLINGH-ONNES, ibid).

III. — Dati numerici sul calcolo dell'induzione e della suscettività magnetica.

Nelle tabelle che seguono, accanto ai valori di H, *forza magnetica,* sono dati nella colonna I i valori sperimentali di I, *intensità di magnetizzazione,* e nella colonna II i valori di I calcolati in base alla formula

$$I = e^{-\frac{A}{H} + cost}$$

(campi di alta intensità).

31. - Ferro (Fe).

A = 12 *cost* = 3.243

H	I	II
100	1.410	1.327
200	1.520	1.524
300	1.580	1.596
400	1.627	1.633
500	1.658	1.656
600	1.677	1.671
700	1.689	1.683
800	1.697	1.696
1000	1.705	1.702
1200	1.710	1.710

(Du Bois, Philos. Mag., Aprii 1890. v. Ewing, Magnetic induction, III Ed., pag. 164).

32. - Nichel (Ni).

A = 20 *cost* = 2.689

H	I	II
100	313	308
200	375	388
300	406	419
400	428	435
500	441	446
600	459	453
700	456	458
800	459	461
1000	467	467
1200	471	471

(Du Bois, ibid. Ewing, ibid.).

33. - Cobalto (Co).

$A = 25$ | | *cost* $= 3.058$

H	I	II
200	856	857
300	933	944
400	988	990
500	1018	1019
600	1032	1040
700	1048	1054
800	1056	1064
1000	1080	1079
1200	1090	1089

(Du Bois, ibid. - Ewing, ibid.).

IV. — Dati numerici sul calcolo dell'induzione magnetica in base alla formula

$$I = e^{-\frac{A}{H^2} + cost}$$

(campi di debole intensità).

34. - Ferro (Fe).

CURVA ASCENDENTE.

$A = 5$ | | *cost* $= 3.12$

H	I	II
0	0	—
0.32	3	—
0.85	13	—
1.38	33	3
2.18	93	117
2.00	295	309
3.50	581	512
4.21	793	691
4.92	926	812
5.63	1009	933
6.69	1080	1023
8.46	1155	1122
10.23	1192	1175
12.11	1212	1230
15.61	1238	1259
20.32	1255	1288
22.27	1262	1288

CURVA DISCENDENTE.

Cambiamento delle coordinate,

$H_0 = 0.6$ $\qquad$ $I_0 = 100$

$A = 5$ | | *cost* $= 3.45$

	I	II
H — H	I — I	
1.01	27	—
1.41	70	8.9
1.70	106	52.4
2.05	163	182
2.40	322	380
2.80	611	646
3.11	930	851
3.47	1202	1072

(Ewing, Magnetic Induction etc., III ed., p. 51).

Alterazione dell'jodoformio alla luce diretta solo ed in soluzione.

Nota di E. COMANDUCCI e G. MEDURI.

In molti trattati è riferito che il jodoformio sia solido, sia sciolto in vari solventi organici è alterabile alla luce. Cosi è detto che la soluzione nel CS^2 è sensibilissima alla luce e si colora tosto in violetto, ed egualmente si ha per le soluzioni: alcoolica, cloroformica, benzinica, petrolica ed eterea. Secondo E. Fischer (1) ciò avviene per azione dell'aria che metterebbe in libertà l'iodio, e secondo Paternò (2) l'CHI^3 in soluzione non avrebbe formola doppia, come ammise Raoul (3), ma semplice e tendente a subire parziale scomposizione. Secondo Meus (4)·l'CHJ^3 puro in soluzione nell'etere etilico puro si mantiene a lungo inalterato. Barnoirin (5) trovò che l'alterazione dell'CHJ^3 avviene anche negli unguenti in vasellinà, grasso di maiale, mettendosi in libertà iòdio e che in questi miscugli unguentacei e solidi l'intervento della luce è necessaria. Secondo Etrievant (6) si altera anche sciolto nel collodio. Béla Sziland trovò che la decomposizione dell'CHJ^3 in soluzione cloroformica, anche dopo 100 giorni, non era completa e se si toglie l'iodio messo in libertà con ammoniaca, allora l'alterazione continua sino alla scomparsa completa dell'CHJ^3. Operando in una camera oscura illuminata con lampadina rossa, Sziland trovò che la velocità di decomposizione dell'CHJ^3 è indicato dalla formola:

$$q = \frac{1 - C^{-3t}}{Q - \alpha}$$

nella quale q indica la quantità di J separato, t il tempo, Q la quantità di J iniziale. I valori di t rispetto a quelli di q sono più grandi alla luce, ma la formola non varia.

(1) Ph. C. 1890, 55.
(2) Accad. Lincei. 1880 febbr.
(3) Ann. Ch., 167, t. 80.
(4) Ch. C., 1880. 1°; 2° 542.
(5) J. d. Ph., 1893. 205.
(6) J. d. P., 1882, 319.

Anche Iorissen e Bruger (¹) studiarono l'azione della luce sull'CHJ^3 in soluzione nel cloroformio esposto alla luce diffusa in presenza di aria. Trovarono che la decomposizione è quasi completa e solo una piccola quantità ne rimane inalterata. Gli stessi autori in esperienza analoga, sostituendo il solfuro di carbonio al cloroformio hanno dimostrato che è necessaria la presenza dell'aria, giacchè se ricopriamo lo stato di solvente con uno di acqua, l'alterazione è lentissima. Anche la luce del radio esercita una simile decomposizione, ma circa 4 volte più rapidamente.

Allo scopo di estendere lo studio dell'alterazione alla luce delle soluzioni di iodoformio nei più comuni solventi organici dell' CHJ^3 abbiamo preso in esame le seguenti soluzioni:

1.	la soluz. in	etere di petrolio	al 5 %	tenuta al sole e luce diretta
2.	»	cloroformio	» 5 %	» » »
3.	»	bromoformio	» 10 %	» » »
4.	»	alcool metilico	» 20 %	» » »
	»	» etilico	» 1,33 % e 10 %	» »
	»	» »	» 10 %	a ricadere a luce diffusa
5.	»	» »	in tubo chiuso fuori dalla luce e dal sole	
6.	»	» amilico	a 15 %	tenuta al sole e luce diretta
7.	»	glicerina	» 6 %	» » »
8.	»	etere etilico	» 5 %	» » »
9.	»	» acetico	» 10 %	» » »
10.	»	acetone	» 5 % e 20 %	» »
11.	»	solfuro carbonio	» 5 % » 20 »	» »
12.	»	alcool allilico	» 10 %	» » »
13.	»	acido oleico	» 10 %	» » »
14.	»	olio di ulive	» 1 %	» » »
15.	»	aldeide cinnamica	» 10 %	» » »
16.	»	essenza trementina	» 4 % e 15 %	» »
17.	»	benzolo	» 5 % » 10 »	» »
18.	»	nitrobenzòlo	» 10 % » 20 »	» »
19.	»	guaiacolo	» 10 %	» ».

(¹) Ph. Z., 1906, 214.

Le esperienze, fatte fuori il contatto dell'aria e solo di quella piccola quantità contenuta nello spazio vuoto del recipiente, hanno durato quattordici mesi, rimanendo sempre esposte alla luce diretta ed al sole, notando le variazioni che esse subivano.

Le sostanze vennero introdotte in palloncini chiusi alla lampada.

Ecco i risultati:

1. *Jodoformio ed etere di petrolio.* — In recipiente chiuso si sciolsero 9,7 % di iodoformio e di questo appena 0,3 % si decompose dando iodio ed un piccolo prodotto nero, non fusibile neanche a 300° e contenente iodio. All'aria invece tutto il restante iodoformio disciolto, abbastanza rapidamente si decompose, dimostrando che la presenza dell'ossigeno è necessaria alla decomposizione dell'iodoformio.

2. *Jodoformio e cloroformio.* — L'jodoformio disciolto in recipiente chiuso fu la metà di quello impiegato e l'alterazione di quello disciolto è quasi totale. Tenendo presente che il cloroformio in una prova in bianco si alterò solo in lievissima parte e che l'ossigeno presente era in piccolissima quantità, l'alterazione dell'iodoformio è dovuta solo alla luce e si mette in libertà 2,4 di iodio per 2,5 di iodoformio disciolto.

3. *Jodoformio e bromoformio.* — Anche in questa esperienza si verificò ciò che avviene con l'etere di petrolio, giacchè, dopo eliminato l'iodio messo in libertà nell'esperienza in recipiente chiuso, all'aria l'iodoformio rimasto in soluzione continuò a decomporsi e a dare iodio ed un liquido pesante gialletto. Questo lavato con acqua distillata e posto nel vuoto su acido solforico e potassa caustica al riparo della luce direttà fornì un residuo cristallino in parte in lunghi aghi prismatici gialli ed in parte in piccoli cristalli pure gialletti ed ai bordi una sostanza nerastra bruna di odore agliaceo. Ricristallizzato dall'alcool bollente lasciò una piccola parte insolubile bruna, che a 200° imbrunisce e a 220° fonde, mentre dall'alcole si depongono prima dei piccoli cristalli lucenti giallo-citrino inodori, i quali a 90° si rapprendono e fondono a 95° in un liquido rosso-bruno e poi una sostanza in laminette bianche, che alla luce lievemente si arrossano. Questa sostanza si rapprende a 81° e fonde a 84°, però continuando a scaldare a 110° il liquido si colora in giallo a 140° in giallo rossastro e a 165° sublima in laminette rosse che a 250° si decompongono con sviluppo di vapori rossi. Il bromoformio usato per queste

esperienze, esposto alla luce per un uguale tempo, non si altera ed evaporato spontaneamente o nel vuoto non lascia residuo. I due composti, uno bianco fusibile a 84° e l'altro giallo fusibile a 95° contengono iodio e bromo.

4. *Iodoformio e alcool metilico.* — La soluzione al 20 % dell'iodoformio si compie in pochi giorni dando un liquido giallo rossastro e solo una piccolissima parte dell'iodio fonde, si decompose (circa il 0,65 %) dando iodio, mentre l'alcole metilico rimase inalterato.

5. *Iodoformio e alcole etilico.* — Si usò alcole a 95°, neutro e privo di aldeide. Con questo solvente si fecero tre esperienze con 10 % di iodoformio. Una si tenne a ricadere a bagno-maria alla luce diffusa, una seconda si riscaldò in tubi chiusi a 100° ed all'oscuro e la terza venne lasciata a temperatura ordinaria ed alla luce diretta, come le precedenti esperienze.

La prima esperienza durò 70 ore, il liquido si colorò in giallo arancio e per raffreddamento depositò molto iodoformio. Dopo filtrazione, il liquido venne distillato. Passò quasi tutto per 78°-80° ed una piccola parte per 81°-85° con odore di mele e che dà la reazione di aldeide etilica con fenilidrazina e piperidina. In questa reazione pochissimo iodoformio si decompose, dando iodio e acido iodidrico, mentre piccola parte dell'alcole si ossidò in acetaldeide.

Analogo risultato si ebbe nella seconda e terza esperienza dimostrando così che la presenza di aria non determina l'ulteriore decomposizione dell'iodoformio come avviene nelle due precedenti esperienze prima e terza. La prova in recipiente chiuso esposta alla luce per 14 mesi, però fu più completa, giacchè il 93,6 % dello iodoformio impiegato si sciolse ed il 6,33 si decompose dando iodio, acido iodidrico, acetaldeide e acetale; inoltre dopo la distillazione l'iodoformio rimasto lavato con alcole caldo, lasciò un piccolo residuo nerastro contenente iodio e fusibile a 176°.

6. *Iodoformio e alcole amilico.* — Si usò la soluzione al 10 %. La soluzione si colorò abbastanza rapidamente e completamente e l'alterazione fu dell'8 % dando iodio, acido iodidrico e aldeide valerianica.

7. *Iodoformio e glicerina.* — Si sciolse il 63 % di iodoformio e di questo il 39 si decompose dando pochissimo iodio, moltissimo acido iodidrico ed un'aldeide di odore un pò disgustoso.

8. *Iodoformio ed etere etilico.* — La soluzione al 50 $^0/_0$ si completò rapidamente, solo il 4 $^0/_0$ si alterò colorando il liquido in rosso intenso. Non si produce acido iodidrico, ma iodio.

9. *Iodoformio ed etere acetico.* — Si adoperò la soluzione al 10 $^0/_0$. Si ebbe subito una soluzione limpida, appena gialletta, la quale rapidamente arrossa. Mentre l'etere acetico adoperato aveva una debole reazione acida, dopo il contatto con iodoformio per 14 mesi l'aeidità divenne notevole tanto da richiedere cc. 41,7 di soluzione di soda caustica normale per 100 cc. di soluzione. La decomposizione dell'iodoformio è stata pure lieve dando iodio ed acido iodidrico, e per decomposizione di parte dell'etere acetico si formò acido acetico.

10. *Iodoformio ed acetone.* — Si fecero due esperienze, una con soluzione al 5 $^0/_0$ e l'altra al 10 $^0/_0$. Le soluzioni dopo pochi minuti divennero giallo-rossastre e dopo alcuni giorni rosso-bruno intenso. Una porzione dell'acetone impiegato esposto da solo alla luce per molti mesi fuori il contatto dell'aria, rimase inalterato e neutro, mentre in entrambe le soluzioni iodoformiche suddette, la prima esposta alla luce un anno e la seconda 5 mesi, si notò una forte pressione e fumi bianchi, Nella seconda prova la quantità di iodoformio decomposto fu circa 5 volte maggiore di quello della prima. La soluzione dibattuta con acqua distillata separò una sostanza oleosa rosso-bruna di odore aromatico più leggero dell'acqua, la quale dibattuta con soluzione di soda, conservò l'odore aromatico e rimase colorato appena in gialletto.

Questo liquido oleoso trattato con miscuglio cromico non dà vapori violetti e non si colora in verde e scaldato con sodio metallico, quindi con acqua, acido nitrico e nitrato di argento dà una lieve opalescenza per presenza di tracce di iodio.

Nella prima soluzione si trovò l'1,4 di iodio libero per 100 p. di soluzione, mentre nella seconda soluzione 2,98 $^0/_0$ di soluzione. Nella prima soluzione venne determinata l'acidità e fu trovata corrispondente all'1,7 $^0/_0$ di soluzione. L'iodoformio decomposto nella prima prova fu del 32 $^0/_0$ e produsse iodo, acido iodidrico e prodotti di condensazione dell'acetone non iodurato.

11. *Iodoformio e solfuro di carbonio.* — La soluzione iodoformica al 5 $^0/_0$ dopo 4 minuti diviene giallo carico e dopo 10 minuti rosso-arancio; dopo mezz'ora rosso intenso e dopo 2 giorni rosso-scuro.

Dopo molti mesi aderente alle pareti del recipiente vi è una pellicola bruna, la quale, aperto il recipiente, venne raccolta e lavata con acqua e alcole.

Per riscaldamento a 140° comincia a decomporsi, ma neanche a 280° fonde Contiene S e J. Ripetuta l'esperienza con soluzione al 20 °[0. Dopo 4 mesi venne distillata a 46° ed il residuo bruno cristallino venne prima lavato con soluzione conc. di ioduro di potassio, quindi con alcole e soluzione di iposolfito sodico. Il residuo nero rimasto, fuso con sodio, si colora in azzurro, poi in verde e infine dà un subblimato bianco. Ripreso con acqua e filtrato il liquido si colora in violetto con nitroprussiato sodico e con nitrito sodico, acido acetico e salda d'amido dà intensa colorazione bleu.

12. *Iodoformio e alcole allilico.* — Si adoperò la soluzione al 10 °[0, la quale si colorò abbastanza rapidamente in giallo aranciato. Una porzione della soluzione distillata fin quasi a secco a bagno di olio, tornì due liquidi: uno che passò a 55° con odore di acroleina, l'altro a 95°-97°. Il residuo, di odore fortemente agliaceo, per raffreddamento depose prima iodoformio inalterato, separato questo, si depose una sostanza in aghetti fusibili a 45° (alcole biiodallico ?). Il distillato dà la reazione delle aldeidi, mentre l'alcole impiegato no.

In questa esperienza il 23 °[0 di iodoformio impiegato si decompose dando iodio, acido iodidrico e molto probabilmente acroleina ed alcole biiodoallilico.

13. *Iodoformio e acido oleico.* — Si usò la soluzione al 10 °[0: essa lentamente imbrunì di mano in mano che l'iodoformio si scioglie, fino a divenire quasi nero. Una parte della soluzione venne dibattuta con soluzione conc. di iposolfito sodico, etere, potassa caustica ed acqua. L'estratto etereo molto emulsionato, addizionato di soluzione di cloruro di magnesio si chiarificò subito ed evaporato lascia iodoformio inalterabile. Lo strato acquoso, che contiene oleato alcalino, addizionato di acido cloridrico, separò un liquido oleoso che dopo lavato bene con acqua, contiene ancora iodio. Anche questo composto iodurato alla luce imbrunisce, ma più lentamente.

L'iodoformio decomposto fu del 15 °[0, ma l'iodio libero fu poco, giacchè il rimanente iodio fornì acido iodiooleico, che in questa esperienza preliminare non potè essere isolato per la sua rapida alterabilità alla luce.

14. *Iodoformio ed olio di oliva.* — Si usò la soluzione all'1 $^0/_0$. Essa si completò in 2 giorni, dando una soluzione che non possiede più l'odore di iodoformio, la quale dopo 1 anno ha debole colore paglierino, non contiene iodio libero e dibattuto con alcole, questo non scioglie l'iodoformio inalterato.

15. *Iodoformio e aldeide cinnamica.* — Si impiegò la soluzione al 10 $^0/_0$. Dopo pochi minuti da gialletto si fece giallo oscuro e limpido. Solo l'1,82 $^0/_0$ di iodoformio si alterò dando iodio. acido iodidrico e pochissimo prodotto di condensazione contenente iodio.

16. *Iodoformio ed essenza di trementina.* — Si fecero due prove, una al 4 $^0/_0$ e l'altra al 15 $^0/_0$. Le soluzioni divennero subito limpide giallo-chiare, dopo un giorno giallo-brune e presto nerastre e le pareti dei recipienti si ricoprirono di un velo nero. Una prova in bianco con sola essenza di trementina rimase incolore e dette solo pochi cristalli incolori, sublimati nella parte superiore del recipiente. La soluzione iodoformica sottoposta a distillazione a pressione fortemente ridotta, e bagno di olio, lasciò poco liquido incolore e passò tutto a 154°-162°. Il residuo dibattuto con poco iposolfito e solfito sodico e ammoniaca si decolorò alquanto, ma rimasero delle goccioline oleose rossiccie di odore di trementina insolubili nella potassa caustica, poco in alcole, molto in solfuro di carbonio, acetone, etere, benzina, per cui fu impossibile togliere l'iodoformio inalterato ed isolare qualche composto iodurato.

L'iodoformio alterato fu in piccolissima quantità e si produsse pochissimo iodio, niente acido iodidrico, e inoltre si formò un composto bruno, il quale contiene iodio e non si decompone neanche a 300°.

17. *Iodoformio e benzolo.* — Si fecero due prove, una coll'1,50 $^0/_0$ di iodoformio e l'altra col 10 $^0/_0$. Dopo tre giorni la soluzione divenne rossastra e così rimase per tutto il rimanente tempo. Il liquido si mantenne neutro, e aderente alle pareti dei recipienti si formò una pellicola bruna verdastra. Il 3 $^0/_0$ dell'iodoformio si alterò dando iodio ed un composto bruno che a 150° comincia a decomporsi lentamente con vapori violetti. L'iodoformio inalterato fonde in buona parte a 116°, ma una piccola parte rimane e fonde a 140° con sviluppo di iodio e lavato con alcole, lascia un piccolo residuo marrone chiaro fusibile a 109°.

18. *Iodoformio e nitrobenzina.* — Anche con questo solvente si fecero due esperienze, una al 5 $^0|_0$ e l'altra al 20 $^0|_0$ di iodoformio. In entrambi i casi si ebbe soluzione limpida che diviene rosso-bruna. I liquidi dopo l'esperienza sono neutri, e appena il 5 $^0|_0$ dell'iodoformio impiegato si decompone dando iodio ed un composto iodurato bruno fusibile a 168^0 con sviluppo di vapori violetti, separabile dibattendo con alcole acquoso e poi evaporando questo solvente. L'ioformio inalterato rimane in soluzione nella nitrobenzina.

19. *Iodoformio e guaiacolo.* — Si usò il 10 $^0|_0$ di iodoformio, il quale di mano in mano che si sciolse, il liquido si colorò in rosso-ramiato intenso. Il 6,56 $^0|_0$ di iodoformio, si decompose dando iodio ed un prodotto che non fu possibile separare.

20. *Iodoformio solo.* — In un tubo di saggio venne rinchiuso alla lampada un pò dell'iodoformio secco. Dopo 16 mesi, tranne una prima lentissima decomposizione con sviluppo di iodio che si è rappreso in cristalli nelle pareti superiori, il rimanente è rimasto inalterato. La scomposizione quindi si è arrestata quando forse era consumato tutto l'ossigeno dell'aria rinchiusa nel recipiente. Congiunto il tubo da saggio con altro contenente soluzione di barite e spezzata la punta si ebbe una lieve pressione che intorbidò leggermente la barite per presenza di anidride carbonica. Distaccato l'iodio sublimato in piccoli cristalli, si poterono separare 3 porzioni. Una giallo chiara attaccata al fondo del tubo da saggio; una seconda sulle pareti superiori giallo-rossiccia; ed un'altra situata internamente ai precedenti giallo-chiara, Le due porzioni giallo-chiare fondono a 114^0-115^0 a secco iodoformio e l'altra rossiccia fonde a 106^0-109^0.

CONCLUSIONI.

Rispetto alla velocità di decomposizione dell'iodioformio nei vàri solventi, questi li possiamo elencare nel seguente modo, cominciando da quelli, nei quali la decomposizione è stata più rapida:

1. Etere di petrolio	11. Alcole metilico
2. Solfuro di carbonio	12. » etilico
3. Etere acetico	13. Benzolo
4. Aldeide cinnamica	14. Nitrobenzolo
5. Acetone	15. Alcole amilico
6. Guaiacolo	16. Cloroformio
7. Bromoformio	17. Alcole allilico
8. Etere etilico	18. Glicerina
9. Essenza di trementina	19. Olio d'oliva
10. Acido oleico	

In rapporto alla quantità per 100 di iodoformio alterato, invece abbiamo per lo stesso tempo e concentrazione:

1. Cloroformio	49,60 °I₀	11. Etere etilico	oltre	3,84 °I₀
2. Glicerina	39,16 »	12. Etere acetico	»	3,55 »
3. Acetone	31,8 »	13. Benzolo	»	3 »
4. Àlcole allilico	22,85 »	14. Acido oleico	»	1,90 »
5. Solfuro carbonio	13 »	15. Aldeide cinnamica	»	1,82 »
6. Alcole amilico	8,05 »	16. Alcole metilico	»	0,65 »
7. Guaiacolo	6,56 »	17. Etere di petrolio	»	0,294 »
8. Bromoformio	6,55 »	18. Essenza di trementina pochissimo	»	—
9. Alcole etilico	6,33 »			
10. Nitrobenzina	5 »	19. Olio di ulive	»	—

Dal confronto di queste due tavole, tenendo presente la funzione chimica del solvente, possiamo dedurre che nel gruppo degli alcooli, mentre la velocità di decomposizione dell'iodoformio diminuisce con l'aumentare il numero degli atomi di carbonio, la quantità di iodoformio decomposta invece aumenta ed oltre a I ed HI, tranne per il primo termine, (alcole metilico), si produce una parziale ossidazione dell'alcole con produzione di aldeide.

Nel gruppo dei corpi non saturi si ha un comportamento analogo, ma la velocità di decomposizione dell'iodoformio aumenta con l'aumentare di peso molecolare, mentre la quantità di iodoformio diminuisce, ed oltre J e HI si formano composti iodurati per rottura del doppio legame, tranne per l'aldeide cinnamica nella quale si ottiene solo una piccola quantità di prodotto di condensazione.

Per quanto riguarda gli altri solventi. si vede che mentre gli idrocarburi dell'etere di petrolio, stabilissimi alla luce, permettono che rapidamente avvenga la decomposizione dell'iodoformio, questa decomposizione si arresta quasi subito, mentre per il benzolo, idrocarburo aromatico molto stabile, la decomponibilita è lenta e la quantità di iodoformio decomposta è pure piccola.

Il comportamento con l'essenza di trementina è analogo a quello dell'etere di petrolio.

Per il cloroformio, bromoformio e solfuro di carbonio si è trovato spesso, per questi due ultimi prodotti, che data la loro facile alterabilità alla luce, anche quella dell'iodoformio è notevolmente aumentata.

Nel cloroformio la velocità di decomposizione è lenta, ma la quantità decomposta è grandissima e ciò sta in relazione con la discreta stabilità del cloroformio puro alla luce, come è stato provato colla prova in bianco. Nel solfuro di carbonio l'alterazione si completa all'aria mentre in recipienti chiusi si arresta abbastanza presto.

L'acetone. che facilmente si condensa in presenza di alogeni e idracidi, agevola molto la decomposizione dell'iodoformio producendo I, HI e composti di condensazione dell'acetone stesso.

Di tutti i solventi impiegati, l'olio di uliva si è presentato di grande vantaggio, perchè la decomposizione dell'iodoformio è quasi nulla, e questo ha importanza nella pratica.

La glicerina invece è da scartare perchè mentre rallenta fortemente la velocità di decomposizione dell'iodoformio non impedisce che una notevole quantità si decomponga anche fuori il contatto dell'aria, producendo molto I e HI. Il vantaggio che presenta la glicerina è di poter diluire con acqua la soluzione iodoformica, senza che questo precipiti, per cui se le soluzioni gliceriniche o idrogliceriniche da usarsi per via ipodermica si adoperano subito, sono indicatissime; ma dopo un certo tempo esse non corrispondono più divenendo troppo acide ed irritanti.

Preziose possono essere le soluzioni in broformio, specialmente quando sono fatte con soluzioni tenute all'aria, giacchè si formano composti organici iodio-bromurati, che possono accoppiare all'azione dell'iodio, quella del bromo.

Lo studio ulteriore di alcune delle surriferite soluzioni cloroformiche dal lato clinico e terapeutico, ha qualche interesse, e farà parte di altra comunicazione.

Ossidazione della santonina per mezzo dei peracidi organici.

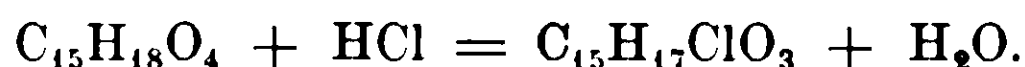
Nota di G. CUSMANO.

Sino ad oggi sono state descritte quattro mono-ossisantonine $C_{15}H_{18}O_4$, distinte in qualche trattato con le lettere α, β, γ, δ e delle quali nessuna è stata ottenuta per diretta ossidazione, *in vitro,* della santonina. Le prime due sono le cosiddette *santogenine* rinvenute nel 1897 da Jaffé, una nella orina di cani, l'altra nell'orina di conigli, cui erasi somministrata santonina; la terza è l'*artemisina* che accompagna la santonina nei fiori di *Artemisia maritima;* la quarta, infine, è l'*isoartemisina,* ottenuta nel 1905 da Wedekind e Koch [1], trattando con alcali una monoclorosantonina. Gli autori, prefiggendosi di preparare qualche ossi-santonina, ricorsero al processo accennato piuttosto che agli ossidanti, ritenendo impossibile regolarne l'attacco sulla santonina. Per vero dire, non erano soli a pensarla così; nei trattati di chimica e nella mente di molti studiosi di detta sostanza erasi infiltrata quest'idea, nata da lontane esperienze [2] e poco approfondite. Nel 1907, però, Angeli e Marino [3] dimostrarono che la santonina può subire l'ossidazione graduale e trovarono che, impiegando il permanganato di potassio in soluzione diluita e convenientemente raffreddata, si ottiene, come primo termine di una serie di prodotti di demolizione, una bi-ossisantonina $C_{15}H_{18}O_5$.

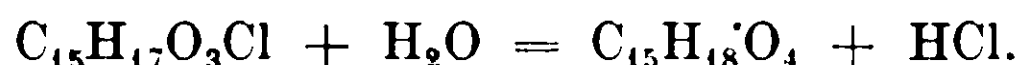
L'ossidazione si può limitare ancora, servendosi dei peracidi organici. Come difatti comunicai [4] brevemente or son tre anni, facendo agire sulla santonina gli acidi perbenzoico o peracetico ho preparato due mono-ossisantonine $C_{15}H_{18}O_4$. Una di esse, per l'appunto, è identica con l'isoartemisina di Wedekind e Koch; l'altra non si conosceva ancora e quindi potrà prendere posto nel novero delle mono-ossisantonine ed esservi distinta con la lettera ε.

(1) Ber. d. deuts. Chem. Ges., *38*, 1845.
(2) Heldt, Ann. d. Chemie u. Phar. LXIII (1847), pp. 40-41.
(3) Atti della R. Accademia dei Lincei, 1907. Voi. XVI, fasc. 3°, 1° sem.
(4) Rendic. Soc. Chim. It. (1914), pag. 1.

Poichè di recente [1] Wedekind ha ripreso lo studio dell'isoartemisina, credo opportuno rendere noto quanto ho raccolto sul comportamento chimico dell'*ossi-santonina* ε. Anzitutto ne ho messo in evidenza la stretta relazione con la sostanza madre: ciò che fino ad oggi non era riuscito per nessuna delle altre mono-ossisantonine. L'ossisantonina ε reagisce rapidamente a freddo con l'acido cloridrico d. 1,19 secondo l'equazione

$$C_{15}H_{18}O_4 + HCl = C_{15}H_{17}ClO_3 + H_2O.$$

Si forma una monoclorosantonina la quale, mediante blanda riduzione, restituisce la santonina.

Inversamente, dalla stessa monoclorosantonina, riscaldata con alcool acquoso, si ritorna a l'ossisantonina ε:

$$C_{15}H_{17}O_3Cl + H_2O = C_{15}H_{18}O_4 + HCl.$$

Le sopraddette reazioni, in parte, si verificano anche per l'isoartemisina. Ho già ricordato la sua formazione da una monoclorosantonina; aggiungo di avere accertato che quest'ultima, per riduzione, fornisce santonina: ma nel ricercare se essa si formi per azione dell'acido cloridico sull'isoartemisina, ho trovato che la reazione dà luogo a vari prodotti clorurati, fra i quali anche la di-clorosantonina di Heldt [2].

Le relazioni fra le cloro- e le ossi-santonine dimostrerebbero che in queste ultime il quarto atomo di ossigeno, introdotto nella santonina forma un ossidrile; singolarmente, però, esso non viene messo in evidenza con i reagenti di solito usati a tale scopo. Ciò, come si sa, è stato osservato anche per l'artemisina; mentre fu trovato [3] che l'α-santogenina di Jaffé si può facilmente acetilare.

(1) Bulletin (1916), t. XX, 568.
(2) Loc. cit, pag. 32.
(3) Lo-Monaco, Gazzetta, XXVII, *b*, 92 (1897).

Ossidazione della santonina con acido perbenzoico.

Una soluzione cloroformica di una mol. di santonina e di due di acido per-benzoico si lasciò alla temperatura di circa 10° in una bevuta aperta, per alcuni giorni, sino a totale evaporazione del solvente. Nel residuo solido, liberato dall'acido benzoico, proveniente dalla decomposizione del peracido, si notò subito che la più gran parte della santonina era rimasta inalterata; difatti esponendo alla luce solare i preparati, ottenuti cristallizzando frazionatamente dallo alcool il residuo stesso, questi ingiallivano con rapidità quasi del tutto: qua e là, però, apparivano cristalli incolori liberi o riuniti in gruppetti di un nuovo prodotto. Questo, raccolto e purificato per cristallizzazione dell'alcool a 95 °/₀ si ebbe, infine, in prismetti d'un bianco splendente e con il p. f. a 212° circa.

La soluzione alcalina, impiegata per estrarre l'acido benzoico dal residuo della soluzione cloroformica sopraddetta, fu acidificata e filtrata: dopo alcuni giorni depositò rosette di cristalli aciculari con il p. f. a 154°.

Dei due prodotti di ossidazione, il 1° (p. f. 212°) fu riconosciuto, per diretto confronto, identico con l'isoartemisina o δ-ossisantonina di Wedekind e Koch; il 2° (p. f. 154°) è la nuova ossi-santonina, che nella presente Nota viene indicata con ε.

Ossidazione della santonina con acido peracetico.

Allo scopo di rendere più rapida e redditizia la preparazione delle ossi-santonine δ e ε si eseguirono vari saggi di ossidazione della santonina con soluzioni acetiche di peridrol e si constatarono come migliori le condizioni seguenti.

Si riscalda una soluzione di gr. 10 di santonina e cc. 10 di peridrol in cc. 35 d'acido acetico glaciale, in un bagno mantenuto a circa 80°; poichè a questa temperatura molta acqua ossigenata si decompone, trascorse venti ore si aggiungono 10 cc. di peridrol e si continua a riscaldare per un egual periodo di tempo. Poi si concentra la soluzione in una capsula, su bagnomaria, sino ad ottenere

uno sciroppo, il quale si tratta con soluzione di carbonato sodico, che ne scioglie una parte, lasciando indietro una massa resinosa. Questa si lava con acqua e si scioglie in alcool bollente; appena la soluzione si è raffreddata, si raccoglie il deposito cristallino formatosi e che risulta di santonina e di δ-ossisantonina. Per avere questa ultima allo stato di purezza e rapidamente, è bene togliere la più gran parte della santonina meccanicamente, dopo averla fatta ingiallire al sole: in tal maniera, bastano un paio di cristallazioni dall'alcool, per avere la δ-ossisantonina a p. f. costante.

Le frazioni cristalline, che si depongono ancora, per successive concentrazioni della soluzione alcoolica primitiva, consistono in miscugli a proporzioni variabili delle due ossisantonine e di santonina. Si comincia dal togliere questa, come sopra è detto, e poi si sciolgono i miscugli dei due isomeri di alcool bollente: prima che le soluzioni siano del tutto raffreddate, si filtrano per raccogliere la δ-ossisantonina depostasi in lunghi aghi; nelle madri rimane l'isomero, che cristallizza più lentamente. Per avere le due sostanze ben pure, occorre ripetere queste cristallizzazioni.

Con il processo descritto, da 15 gr. di santonina si ricavano circa gr. 2 d'iso-artemisina e gr. 1,2 di ossisantonina ε; rimane molta santonina inalterata e si formano prodotti d'ossidazione più profonda.

Ossi-santonina ε.

Lasciata deporre lentamente dalle soluzioni diluite in alcool o in etere acetico forma grandi prismi piramidati trasparenti, incolori; fatta cristallizzare, raffreddando bruscamente le soluzioni concentrate, forma, invece, fasci di prismi aciculari lunghi due-tre centimetri. Fonde a 154° e non si altera, anche se riscaldata lungamente sopra a questa temperatura. Insolubile in acqua; solubilissima in cloroformio; abbastanza solubile in acetone, etere acetico e alcool. Non si colora alla luce solare.

Per un'indagine della funzione del quarto atomo d'ossigeno si è provato la reazione con cianato di fenile; ma anche dopo lungo riscaldamento in tubo chiuso a 130° non si è avuto risultato.

Fenilidrazone. — La fenilidrazina mette in evidenza un solo carbonile nella ossisantonina ε: difatti questa si combina già a freddo con la base. dando un composto che cristallizza dall'alcool in fogliòline con il p. f. a 280° circa e un contenuto d'azoto corrispondente a quello di un monofenilidrazone (trovato N. °/₀ 8,36, calcolato p. $C_{15}H_{18}O_3$: N. NH. C_6H_5, 7,95).

Acido ossi-santoninico. — Mentre la santonina si discioglie abbastanza facilmente nelle soluzioni acquose di alcali caustici, l'ossisantonina ε vi rimane inalterata. Tuttavia si può aprire l'anello lattonico, in essa esistente, mettendola a contatto con una soluzione alcoolica calda d'etilato sodico: la soluzione si colora in rosso-sangue e mostra una bellissima fugace fluorescenza verde. La soluzione stessa, diluita con acqua, si decolora dopo lungo riscaldamento; concentrata dà il sale dell'acido ossisantoninico in forma di massa vetrosa. L'acido, appena liberato, si presenta come un olio incoloro, poco solubile in acqua fredda e che lentamente cristallizza. P. f. circa 100°. Dissecato su acido fosforico nel vuoto dette all'analisi C °/₀ 63,95, H 7,25; calc. p. $C_{15}H_{20}O_5$, C°/₀ 64,24, H 7,20. Riscaldato in soluzione d'acido solforico diluito restituisce l'ossi-santonina originaria.

Trasformazione dell'ossi-santonina ε in santonina.

Una nuova monoclorosantonina. — Gr. 0,3 di ossi-santonina ε, polverizzata, si mescolano con cc. 3 di acido cloridrico fumante (d. 1,19). La sostanza si scioglie rapidamente alla temperatura ordinaria e subito dopo comincia a deporsi un nuovo prodotto. Dopo un'ora questo vien raccolto alla pompa e lavato prima con acido cloridrico, poi con acqua. Sono poco più di gr. 0,3 di una sostanza ben cristallizzata, contenente cloro, con il p. f. a 196° circa. Senza ulteriore purificazione fu analizzata: trovato Cl °/₀ 12,82; calcolato p. $C_{15}H_{17}Cl\,O_3$ 12,63.

Secondo qaesti dati, per azione dell'acido cloridico sulla ossisantonina ε si forma una monoclorosantonina isomera con quella descritta da Sestini [1], la quale fonde a 235° e presenta una maggiore

[1] Bull. Soc. Ch. d. Paris, 5, 202 (1866); e Wedekind e Koch, loc. cit.

stabilità di fronte all'alcool diluito bollente. La nuova *monocloro-santonina si trasforma in ossi-santonina* e già dopo alcuni minuti d'ebollizione con alcool acquoso. Al medesimo risultato si perviene sciogliendo il composto clorurato in una soluzione alcoolica fredda di idrato potassico: da prima si osserva una intensa colorazione rosso carminio, che poi sparisce, mentre si deposita cloruro di sodio. Allora si distilla l'alcool sino a secco; si lava il residuo con acqua e si discioglie in poco alcool bollente: con il raffreddamento cristallizza l'ossisantonina.

La *trasformazione della monoclorosantonina in santonina* avviene trattando una soluzione alcoolica della prima con polvere di zinco e qualche goccia di acido acetico; si lascia a freddo per poche ore; si filtra e si precipita con acqua la santonina.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi superiori, febbraio 1918.

Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali.

Nota X. di G. CIAMICIAN e C. RAVENNA.

Nella nostra precedente Memoria [1] abbiamo descritto alcune esperienze che trattavano dell'influenza di varie sostanze organiche sulla germinazione e sullo sviluppo delle piante e delle possibili autossidazioni che alcuni composti potrebbero subire per l'azione di catalizzatori che sono contenuti nei vegetali. In prosecuzione dell'argomento descriviamo un'altra serie di esperienze in questa Memoria che si suddivide in tre parti: la prima riguarda l'azione di alcune sostanze sulla germinazione e lo sviluppo delle piante; la seconda tratta delle presunte autossidazioni; la terza si riferisce all'eliminazione di certi corpi per gli organi aerei dei vegetali.

(1) Gazzetta Chimica, voi. 47, II, pag. 100 (1917).

PRIMA PARTE.

Le esperienze descritte nella precedente Memoria erano dirette a mettere in rilievo l'influenza che alcune sostanze organiche esercitano sullo sviluppo delle piantine segnatamente di fagioli germogliati e cresciuti sul cotone idrofilo. Le prove fatte allora si limitarono al nitrile mandelico in comparazione coll'acido cianidrico e l'amigdalina e ad alcuni alcaloidi: anzitutto la nicotina ed inoltre la morfina, la stricnina e la caffeina. I risultati migliori si ebbero col nitrile mandelico e con la nicotina; peraltro anche queste esperienze non furono esaurienti, perchè le coltivazioni vennero troncate prima che le piantine avessero raggiunto la maturità, volendo esaminare a tempo debito il loro contenuto in relazione alle sostanze somministrate. Appariva però necessario ripetere le prove con queste sostanze ed estenderle a molte altre per vedere la differenza di contegno, che le piantine di fagioli presentavano a diversi interventi chimici. Appariva pure opportuno non limitare le esperienze ai soli fagioli, ma estenderle anche ad altre piante. A questo proposito vogliamo dire subito che i fagioli e massime quelli comuni dai semi variegati in rosso si mostrarono, fra le piante da noi esaminate, le più propizie a tali esperienze: il mais, le barbabietole, il tabacco si mostrarono, a parità di condizioni, assai meno sensibili alle sostanze da noi sperimentate; i lupini, se anche ne risentirono l'azione, non modificarono mai il loro abito. Le sostanze sperimentate furono, oltre al citato nitrile mandelico, gli alcoli benzilico e salicilico (saligenina); gli acidi benzoico e salicilico allo stato di sali potassici; la vanillina, l'eugenolo ed il tannino; gli acidi amidati alanina ed asparagina; l'acido urico e la xantina allo stato di sali potassici in comparazione con la caffeina; la piridina e la piperidina in comparazione colla citata nicotina e poi la chinina, la morfina e la stricnina. Per le prove di germinazione abbiamo impiegato inoltre la cocaina e l'atropina ed anche l'essenza di senapa.

Sostanze aromatiche.

Nitrile mandelico. — Questa sostanza, che parve dare nelle esperienze dell'anno scorso qualche risultato interessante, fu da noi presa, anche quest'anno in particolare considerazione. Appariva infatti che, mentre il nitrile mandelico impediva quasi completamente la germinazione dei semi, era invece tollerato dalle piantine abituate all'azione del veleno ed impartiva ad esse un aspetto particolare che le faceva notevolmenle differenziare dalle piante allevate in condizioni normali. L'osservazione si riferiva a piantine in uno stadio di sviluppo poco avanzato; fino a quando cioè si erano appena sviluppate le prime foglioline composte.

Per confermare che il nitrile mandelico impedisce la germinazione dei semi abbiamo posto il 22 maggio in un germinatoio di ferro zincato, su cotone idrofilo bagnato colla soluzione a 1 per mille della sostanza, 100 semi di fagioli. Il risultato fu conforme a quello dell'anno scorso perchè nessun seme potè germinare.

Le esperienze sulle piantine si iniziarono, quest'anno, il 28 aprile; si posero in due germinatoi di ferro zincato, su cotone idrofilo bagnato con acqua, rispettivamente 200 gr. di fagioli. A germinazione iniziata, cioè il 7 maggio, si cominciarono a bagnare quotidianamente le piantine di uno dei germinatoi con soluzione di nitrile mandelico a 1 per mille, alternando di quando in quando con una soluzione nutritizia senza azoto; le piantine dell'altro, che avevano l'ufficio di testimoni, vennero innaffiate alternativamente con acqua e con una soluzione nutritizia completa.

Le piantine trattate col nitrile mandelico ebbero fin dall'inizio, come fu osservato l'anno scorso, un rallentamento nello sviluppo mentre andavano assumendo, nelle prime foglie semplici, un aspetto particolare che si manifestava nella forma meno allungata e nel colore più cupo. Col progredire dello sviluppo le foglie successive acquistavano però l'aspetto normale; a vegetazione avanzata le piante non presentavano pressochè alcuna differenza dai testimoni, salvo il colore un poco più scuro.

Dal germinatolo bagnato col nitrile mandelico esalava un gradevole odore di fiori similmente a quanto fu accennato altra volta nel trattamento con alcool benzilico.

Poichè in esperienze precedenti avevamo osservato che le piantine allevate in germinatoi di vetro e trattate col nitrile mandelico crescevano in modo più stentato di quelle dei germinatoi di ferro zincato, abbiamo eseguite alcune esperienze allo scopo di osservare quale influenza avesse la presenza dello zinco sullo sviluppo delle piante. A tal fine in quattro piccoli germinatoi di vetro vennero seminati su cotone il 10 giugno alcuni semi di fagioli. Il 15 giugno a germinazione iniziata si cominciò il trattamento rispettivamente con acqua, solfato di zinco a 1 per mille, nitrile mandelico a 1 per mille con 1 per mille di solfato di zinco.

Si notò che le piante con sola acqua crescevano più rigogliose di quelle trattate colla soluzione di solfato di zinco, mentre l'inverso avveniva per i soggetti irrorati col nitrile mandelico. A questi il solfato di zinco impartiva una resistenza molto maggiore tanto che mentre le piante trattate colla semplice soluzione di nitrile dopo solo 7 giorni erano per la maggior parte appassite, le altre, che ricevettero oltre al nitrile il solfato di zinco, continuarono a prosperare come quelle allevate nei germinatoi zincati. Ciò indica che l'azione tossica del nitrile mandelico viene molto attenuata dallo zinco.

Per meglio studiare l'azione venefica del nitrile mandelico in relazione col mezzo di coltura, abbiamo seminati alcuni semi di fagioli in due vasi contenenti il primo terra comune da orto (26 maggio) ed il secondo sabbia quarzosa (2 giugno). Iniziata la germinazione si innaffiarono i due vasi colla solita soluzione di nitrile a 1 per mille; ma entro breve tempo tutte le piantine perirono lesionandosi da parte del fusto che si trovava a contatto col terreno quindi colla soluzione tossica. Che il fusto sia la parte più sensibile all'azione del veleno che vi agisce per contatto si può dimostrare seminando i fagioli alla superficie del terreno in maniera che, sviluppata la piantina, il fusto resti completamente emerso. In queste condizioni come ci risultò da un'esperienza iniziata il 20 giugno, le piante non accennarono a notevoli sofferenze per il trattamento col nitrile mandelico ed assunsero i caratteri già osservati nei germinatoi

di ferro zincato; anch'esse però avevano tendenza a ritornare normali tosto che la somministrazione del nitrile venisse a cessare.

Per vedere se le modificazioni nell'aspetto delle piante fossero dovute all'azione specifica del nitrile mandelico oppure se la causa fosse da ascriversi alla presenza della qauntità eccessiva di azoto, abbiamo eseguita una semina di fagioli in tre germinatoi di ferro zincato il 1° giugno ed a germinazione iniziata li abbiamo bagnati quotidianamente rispettivamente con soluzione di nitrato di sodio al 5 per mille, di solfato d'ammonio al 5 per mille e, a scopo di confronto, con un sale non azotato, il fosfato sodico pure al 5 per mille.

Le piante trattate colle soluzioni di nitrato sodico e solfato ammonico risentirono dopo parecchi giorni qualche sofferenza e si andarono lentamente seccando senza però manifestare nessuno dei caratteri distintivi indicati per le piante che ricevevano il nitrile mandelico; le piante innaffiate col fosfato potassico crebbero per molto tempo rigogliose; ma poi, in causa dell'aumento di concentrazione del liquido, nel mezzo di coltura, cominciarono anch'esse a deperire. senza però dimostrare nell'abito alcun segno caratteristico degno di rilievo. Ciò fa apparire come probabile che l'azione del nitrile nell'impartire certe variazioni di forma sia specifica, non essendosi le stesse variazioni potute riprodurre per ora con altri mezzi.

Oltre che sui fagioli il nitrile mandelico venne sperimentato sui lupini. Si posero a questo scopo il giorno 11 maggio i semi in un germinatoio di ferro zincato su cotone idrofilo. Il 23 dello stesso mese dopo avvenuta la germinazione, si iniziò il trattamento delle piantine con soluzione di nitrile mandelico a 1 per mille. Non si ebbe però ad osservare nessuna modificazione nell'aspetto dei soggetti cosi trattati, ma soltanto un rallentamento di sviluppo in confronto dei relativi testimoni ed un progressivo deperimento che condusse alla morte di tutte le piante circa due mesi dopo la semina.

AMIGDALINA. — Le esperienze eseguite l'anno scorso con questa sostanza non ci avevano dato risultati attendibili perchè il mezzo di cultura, a contatto coll'amigdalina, si ricopriva di muffe che danneggiavano forfemente le piante. Era perciò necessario ripetere l'esperienza in mezzo sterilizzato. Abbiamo a tale fine coltivato le piante in soluzione acquosa, servendoci di speciali palloni già altrove descritti.

Si prepararono tre palloni ripieni di una soluzione nutritizia contenente per litro la quantità di amigdalina corrispondente a 1 per mille di nitrile mandelico. In ciascun pallone venne posto un seme previamente sterilizzato col sublimato. La germinazione avvenne regolarmente.

Per confrontare l'azione dell'amigdalina con quella del nitrile mandelico si prepararono altri tre palloni colla semplice soluzione nutritizia e soltanto dopo avvenuta la germinazione si aggiunse 1 per mille di nitrile mandelico, poichè ci era risultato dalle esperienze dell'anno scorso che se questa sostanza è abbastanza tollerata dalle piantine, si oppone invece alla germinazione dei semi. Come testimoni si prepararono infine altri palloni per coltivare i fagioli in presenza della semplice soluzione nutritizia.

Le piante con amigdalina mostrarono di svilupparsi in modo regolare, soltanto più lentamente delle piante testimoni; all'infuori di ciò non si osservò nessun fatto che meriti speciale rilievo. Le piante col nitrile cominciarono in breve a soffrire e in pochi giorni morirono.

Ciò conferma quanto avemmo altre volte ad osservare che cioè i glucosidi sono assai meno tossici delle sostanze che entrano nella loro composizione.

Saligenina. — Con questa sostanza abbiamo iniziata una prima esperienza il 28 aprile ponendo gr. 200 di fagioli in un germinatoio di ferro zincato. Dal 7 maggio, dopo iniziata la germinazione, si trattarono quotidianamente le piantine con soluzione di saligenina a 1 per mille.

I soggetti non dimostrarono di soffrire soltanto si osservò da principio un rallentamento nello sviluppo ed un colore più cupo delle foglie rispetto ai relativi testimoni. Questi caratteri differenziali scomparvero però nelle foglie successive e l'accrescimento riprese in modo regolare

Una seconda esperienza colla saligenina fu eseguita in germinatolo di vetro per vedere se, come nel caso del nitrile mandelico, lo zinco avesse avuto un'azione attenuante sulla tossicità della saligenina. La prova, iniziata il 18 maggio, dimostrò che nel germinatolo di vetro le piante trattate con saligenina manifestano qualche sofferenza sebbene di gran lunga inferiore a quanto avviene per il nitrile mendelico.

Sembra dunque che lo zinco agisca nel senso di diminuire anche l'azione tossica della saligenina.

ALCOOL BENZILICO. — Una prima esperienza con questa sostanza fu eseguita cominciando il trattamento dei semi prima dell'inizio della germinazione. Le prove si condussero tanto sui fagioli che sui lupini. Si posero a tal fine nei soliti germinatoi zincati il 22 maggio, 77 semi di fagioli e altrettanti di lupini e si bagnarono subito con soluzione di alcool benzilico a 1 per mille. Questa sostanza si oppose in modo quasi assoluto alla germinazione dei fagioli perchè soltanto sei semi poterono emettere la radichetta; per i lupini le cose andarono diversamente perchè germinarono 68 semi che però si seccarono dopo pochi giorni di vita stentata.

L'esperienza venne perciò ripetuta iniziando il trattamento dopo avvenuta la germinazione. Si posero a tal fine nei germinatoi, il giorno 2 giugno, a germinare su cotone idrofilo bagnato con acqua, rispettivamente 100 gr. di fagioli e di lupini. L'11 giugno, quando le piantine avevano raggiunto un certo sviluppo, si cominciò a bagnarle quotidianamente con una soluzione di alcool benzilico a 1 per mille. Anche questa volta, come fu ancora notato, si manifestò nel germinatolo un gradevole profumo. Tutte le piantine e maggiormente i lupini, dimostrarono presto evidenti segni di sofferenza ciò che peraltro non impedì che raggiunsero un completo sviluppo sebbene non del tutto florido.

VANILLINA. — Le esperienze con questa sostanza si eseguirono parallelamente a quelle descritte coll'alcool benzilico e anch'esse tanto sui fagioli che sui lupini allo scopo di vedere in primo luogo se la vanillina ostacola la germinazione dei semi e secondariamente come influisca sulle piantine già germinate.

Si adoperò a tal fine una soluzione di vanillina a 1 per mille. Trattando con essa i semi prima della germinazione, non si osservò nulla di anormale; tanto i lupini che i fagioli germinarono regolarmente senza mostrare sensibili differenze rispetto ai semi testimoni. Altrettanto avvenne cominciando la somministrazione della soluzione a germinazione già iniziata; le piantine di entrambe le specie non manifestarono alcuna sofferenza e si svilupparono in modo rigoglioso.

EUGENOLO. — L'eugenolo si dimostrò come una delle sostanze maggiormente tossiche. Le prove eseguite parallelamente alle prece-

denti sui fagioli dimostrarono che la soluzione a 1 per mille si oppone in modo assoluto alle germinazione. Del pari, bagnando colla stessa soluzione le piantine in via di sviluppo, queste morirono quasi tutte in breve manifestando il disfacimento della parte del fusto a contatto col liquido e l'annerimento delle radici.

ACIDO BENZOICO e ACIDO SALICILICO. — Questi due acidi vennero entrambi adoperati allo stato dei rispettivi sali potassici e si sperimentarono con essi tanto i fagioli che i lupini. Le soluzioni corrispondenti a 1 per mille degli acidi ostacolarono fortemente la germinazione, massime dei fagioli. Sopra 77 semi ne germinarono soltanto 5 dopo il trattamento col benzoato e 4 col salicilato. I lupini si dimostrarono meno sensibili; sopra 77 semi ne germinarono rispettivamente 67 col benzoato e 40 col salicilato. Tutti i semi germinati diedero piantine che crebbero però stentatamente e in pochi giorni si ricoprirono di muffe così l'esperimento si dovette abbandonare.

Le prove con queste sostanze vennero ripetute iniziando il trattamento sui semi già germinati. Per la prova col salicilato potassico eseguita sui soli fagioli dopo un periodo germinativo dal 26 maggio al 5 giugno, si cominciò a bagnare quotidianamente con una soluzione corrispondente a 1 per mille di acido salicilico. Questo produsse un leggero ritardo nello sviluppo rispetto ai testimoni, che, dopo qualche giorno, riprese in modo normale; il giorno 12 cominciò a manifestarsi un poco di sofferenza coll'ingiallimento di qualche foglia. Alternando però di frequente il trattamento del salicilato con una soluzione nutritizia e con sola acqua le piante poterono svilupparsi completamente sebbene in modo alquanto stentato.

Per l'analoga prova col benzoato eseguita sui fagioli e sui lupini si cominciò l'innaffiamento dopo un periodo germinativo dal 4 giugno all'11 luglio, con soluzione corrispondente a 1 per mille di acido benzoico. Le piantine cominciarono presto a soffrire, specialmente i lupini. I fagioli poterono essere mantenuti in vita alternando però spesso la soluzione di benzoato con soluzione nutritizia o con acqua e raggiungere un soddisfacente sviluppo.

TANNINO. — Le prove col tannino vennero iniziate sui fagioli e sui lupini il 22 maggio bagnando i semi in quiete colla soluzione a 1 per mille. La germinazione avvenne regolarmente anzi sembrò, specialmente per i lupini, con qualche anticipo. Proseguendo quo-

tidianamente la somministrazione della sostanza, lo sviluppo continuò regolare e rigoglioso. In una esperienza eseguita in piccolo l'anno scorso colla stessa sostanza in germinatoio di vetro le piantine avevano invece molto sofferto. La differenza può essere dovuta al fatto che questa volta la prova fu eseguita in germinatoio di ferro zincato, perchè, come s'è visto, lo zinco rende meno marcata la tossicità di certe sostanze.

L'esperienza col tannino sui fagioli e sui lupini venne ripetuta iniziando il trattamento dopo un periodo germinativo dal 4 all' 11 giugno. Anche in questo caso le piante ebbero un accrescimento rigoglioso.

Acidi amidati.

ASPARAGINA. — L'asparagina. sperimentata sui semi prima della germinazione, non dimostrò di influire sensibilmente sul processo. L'esperienza venne eseguita rispettivamente su 100 semi di fagioli l'11 maggio e su 108 di lupini il 17 maggio. La germinazione si iniziò regolarmente come nelle piante testimoni.

Iniziando il trattamento dopo un periodo germinativo dal 26 maggio al 5 giugno sui soli fagioli, le piantine manifestarono da principio in confronto ai testimoni, qualche differenza nell'aspetto che le facevano rassomigliare un poco, segnatamente per il colore più cupo, ai soggetti sperimentati col nitrile mandelico. Col progredire dello sviluppo, che fu normale, le piante perderono però in breve totalmente questo particolare carattere.

ALANINA. — Con questa sostanza si eseguì sui fagioli e sui lupini la sola prova di germinazione il 22 maggio. I semi germinanarono regolarmente anzi sembrò che l'alanina stimolasse il processo poichè la germinazione avvenne con qualche anticipo sui testimoni. Abbiamo perciò voluto ricercare se tale azione avesse potuto influire sull'azione tossica del nitrile mandelico che, come s'è visto, inibisce la germinazione dei semi. A tal fine abbiamo posto in due germinatoi i semi di fagioli e di lupini sopra cotone bagnato con una soluzione contenente 1 per mille di nitrile mandelico. Nessun seme potè germinare, per cui non v'è azione antitetica.

Essenza di senapa.

Anche coll'essenza di senapa si eseguì la sola prova di germinazione sui lupini ed i fagioli bagnandoli l'11 maggio colla soluzione a 1 per mille. Questa sostanza si oppose in modo assoluto al processo germinativo.

Alcaloidi.

NICOTINA. — Fra gli alcaloidi, la nicotina ci diede l'anno scorso i risultati più interessanti; essa venne perciò presa quest'anno in esame più approfondito.

Abbiamo da principio voluto ripetere la prova di germinazione in germinatolo di ferro zincato. In due germinatoi si posero rispettivamente 100 semi di fagioli l'11 maggio e 108 di lupini il 17 maggio su cotone idrofilo bagnato con una soluzione di nicotina a 1 per mille. Contrariamente a quanto fu osservato l'anno scorso in germinatoio di vetro, circa il 90 per cento dei semi germinarono contemporaneamente ai semi testimoni; le radichette però non riuscivano ad aprirsi la via fra il cotone di modo che, rimanendo sollevate, le piantine in breve si seccarono.

Operando sui semi già germinati lo scorso anno avevamo osservato che le piantine di fagioli irrorate colla soluzione di nicotina a 1 per mille assumevano un aspetto differente dal normale e simile, da principio, a quello che veniva impartito alle stesse piante dal nitrile mandelico. In seguito le prime foglie semplici manifestavano delle bollosità ed i bordi si increspavano e si andavano disseccando. Le piantine vennero l'anno scorso prelevate a questo stadio per determinarvi il contenuto in nicotina.

Le esperienze attuali hanno confermato che la nicotina determina nell'abito delle piante certe modificazioni le quali però, se da principio sono alquanto simili a quelle del nitrile mandelico, diventano in seguito assolutamente caratteristiche per la nicotina. La prima esperienza in questo senso fu eseguita il 28 aprile; si posero a tal fine in due germinatoi di ferro zincato su cotone idrofilo bagnato

con acqua rispettivamente 200 gr. di fagioli. Il 7 maggio, a germinazione iniziata, si cominciarono a bagnare quotidianamente le piantine con soluzione a 1 per mille di nicotina contenente la quantità di acido tartarico calcolata per ottenere il tartarato neutro. Come l'anno scorso i soggetti subirono un certo ritardo nello sviluppo in confronto dei relativi testimoni; il colore delle prime foglie semplici era più cupo coi bordi increspati mentre si formavano numerose bollosità che lentamente le facevano disseccare. Alle volte tali foglie, di aspetto coriaceo si mostravano scolorite alla periferia. Questo fenomeno di albinismo si manifestò peraltro in modo marcato e caratteristico, nelle susseguenti foglie composte, le quali si presentavano da principio alle volte completamente bianche mentre poi nel loro ulteriore sviluppo si andava formando la clorofilla soltanto nella parte centrale rimanendo bianchi i bordi. Altre volte invece si presentavano verdi da principio ed andavano poi albicandosi alla periferia. In ogni modo le foglie presentavano allo stato di completo sviluppo una ornamentale screziatura tanto da farle rassomigliare alle foglie di certe piante normalmente albicate come la Pervinca argentata, l'Ilex aquifolium ed altre simili. Pare probabile da recenti studi che l'albinismo anche nelle piante normalmente albicate sia dovuto all'azione di sostanze tossiche che si formerebbero per azioni di parassiti [1]. Il fenomeno di albinismo da noi osservato nei fagioli non si ripetè peraltro nelle foglie successive che si presentavano, di regola coll'aspetto normale. In questo modo le piantine di fagioli per trattamento colla nicotina presenterebbero una specie di polimorfismo fogliare: le prime foglie semplici appariscono macchiate, coi bordi increspati e cadono presto; le seconde foglie, composte, presentano l'albinismo; le terze finalmente acquistano l'aspetto normale salvo il colore più cupo.

L'esperienza venne ripetuta nello stesso modo e con risultato anche più evidente per la stagione migliore innaffiando 100 gr. di fagioli dopo un periodo germinativo dall'8 al 15 giugno (fig. 1).

Poichè le piantine avevano dimostrato di poter resistere all'azione della nicotina sebbene notevolmente tossica, abbiamo voluto speri-

[1] Vedi Pantanelli. III Studio sull'albinismo nel regno vegetale. Malpighia Vol. XVII, pag. 41 (1903).

mentare, analogamente a quanto fu fatto per il nitrile mandelico, qnale influenza avesse avuto la presenza del zinco nel mezzo di coltura. A tal fine, in quattro piccoli germinatoi di vetro vennero seminati su cotone il 10 giugno, alcuni semi di fagioli. Il 15 giugno, a germinazione iniziata, si cominciò il trattamento rispettivamente con acqua, solfato di zinco a 1 per mille, tartarato di nicotina (1 per

FIGURA 1.

Piantine inaffiate con nicotina dal 15 giugno e fotografate il 26 giugno.

mille di nicotina) e tartarato di nicotina con 1 per mille di solfato di zinco.

Mentre, come già si disse a proposito delle esperienze col nitrile mandelico, le piante con sola acqua crescevano più rigogliose di quelle trattate colla soluzione di solfato di zinco, i soggetti irrorati colla nicotina e solfato di zinco si dimostrarono assai più resistenti di quelli trattati colla sola nicotina, che si seccarono completamente

in pochi giorni. In tutte le piantine comparvero, come nelle esperienze precedenti, le screziature caratteristiche. Questa prova dimostra dunque che, come per il nitrile mandelico, lo zinco ha un'azione moderatrice anche riguardo la tossicità della nicotina.

Per meglio studiare l'azione venefica della nicotina in relazione col mezzo di coltura abbiamo eseguite alcune coltivazioni in vasi con terra comune da orto, con sabbia di fiume e con sabbia quarzosa.

L'esperienza colla terra da orto venne iniziata il 29 maggio innaffiando quotidianamente le piantine germinate colla soluzione di tartarato di nicotina a 1 per mille di alcaloide. I soggetti non manifestarono alcuna sofferenza e neppure comparvero i segni caratteristici dell'azione della nicotina e lo stesso risultato si ottenne aumentando fortemente la concentrazione della nicotina che si portò fino al 7 per mille.

Le prove colla sabbia di fiume e la sabbia quarzosa diedero invece presso a poco gli stessi risultati di quelle nei germinatoi presentando foglie albicate di bellissimo effetto, ma tali caratteri avevano tendenza a scomparire coll'ulteriore sviluppo.

Tutte le esperienze finora descritte furono eseguite sopra una varietà comune di fagioli screziati in rosso. Abbiamo voluto ripetere qualche prova colla nicotina sopra una varietà dei semi bianchi che vennero seminati sia su cotone idrofilo in un germinatolo zincato, sia in vaso contenente sabbia quarzosa. Le piantine ottenute da tale varietà si dimostrarono però assai meno resistenti; tuttavia alcune poterono per qualche tempo resistere all'azione della nicotina, presentando le caratteristiche già accennate.

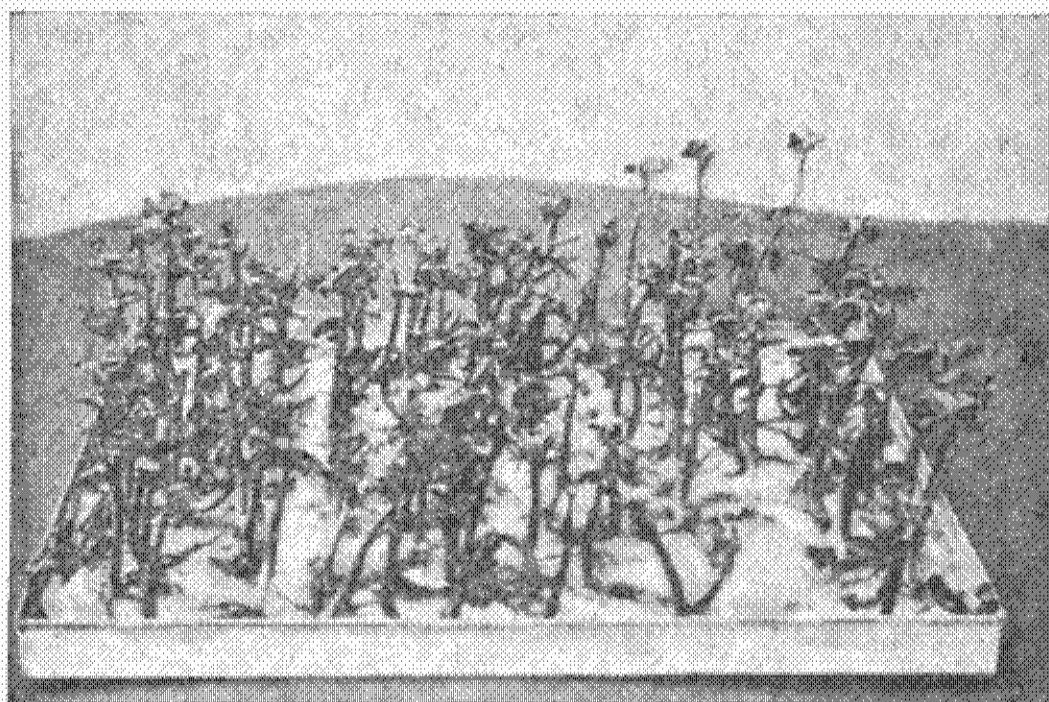
La nicotina venne infine sperimentata sopra altre piante cioè sul mais, sulle barbabietole e sul tabacco coltivate in vasi con sabbia di fiume. Con queste piante non si ebbero risultati degni di speciale menzione salvo qualche manifestazione di sofferenza specialmente nel mais.

Caffeina. — Questo alcaloide, essendo neutro al tornasole, venne adoperato allo stato libero.

Da principio si fece, al solito, la prova per vedere come esso influisse sulla germinazione dei semi. A tal fine, 100 semi di fagioli vennero posti l'11 maggio su cotone idrofilo bagnato con soluzione a 1 per mille di caffeina in un germinatoio di ferro zincato. Dopo

tre giorni, e contemporaneamente ai relativi testimoni, germinarono 79 semi. Le radichette non poterono però penetrare nel cotone e si seccarono rapidamente. La sostanza, sebbene non si fosse opposta in modo molto notevole alla germinazione dei semi, dimostrò un'azione marcatamente tossica sulle piantine appena sviluppate.

Simile risultato si ebbe coi lupini sebbene si sia ottenuta una maggior percentuale di semi germinati (94 sopra 108). Le piantine però in brevissimo tempo si seccarono.

Figura 2.

Piantine inaffiate con caffeina dal 5 giugno e fotografate l'11 giugno.

Per studiare l'azione della caffeina sulle piantine già germinate si innaffiarono quotidianamente i semi germinanti di fagioli dopo un periodo germinativo dal 26 maggio al 5 giugno con soluzione a 1 per mille di caffeina. L'alcaloide manifestò subito un'azione marcatamente tossica che si rivelò in modo particolare sulle foglie che cominciarono ad appassire e finirono per seccarsi completamente mentre i fusti rimanevano eretti (fig. 2). I fenomeni dell'avvelenamento sono perciò assai diversi nell'apparenza da quelli determinati dal nitrile mandelico che, come s'è detto, agisce specialmente nei fusti.

L'esperienza colla caffeina venne ripetuta iniziando l'innaffiamento dopo un periodo germinativo dall'8 al 19 giugno. Le piantine in breve

morirono cogli stessi fenomeni dianzi accennati. Sulle piantine seccate del peso di gr. 150 si ricercò la caffeina facendone un estratto acquoso dopo averle tagliate alla base. L'estratto evaporato e reso alcalino con magnesia cedette ai cloroformio gr. 0,15 di caffeina.

Abbiamo tentato, cambiando il mezzo di coltura, di tenere in vita le piante trattate con caffeina per vedere se essa vi determinasse qualche modificazione di aspetto caratteristica come avevamo osservato colla nicotina. A tal fine abbiamo eseguito una coltivazione di fagioli in vaso, con sabbia di fiume, nella presunzione che in quel mezzo le piante potessero sopravvivere all'azione del veleno. Dopo un periodo germinativo dal 10 al 15 maggio si cominciò a bagnare le piantine con soluzione di caffeina a 1 per mille. L'effetto dannoso si manifestò più lentamente coll'essiccamento delle prime foglie; il 25 si sospese la somministrazione che si sostituì per due giorni con soluzione nutritizia. Le piantine ne ebbero nuovo vigore tanto che riprendendo il trattamento quotidiano con caffeina, non ebbero a manifestare altre sofferenze. Esse si svilupparono rigogliose e perfettamente normali come le piante testimoni.

La caffeina venne ancora sperimentatata sopra piccole piante di barbabietole coltivate in sabbia di fiume. La soluzione a 1 per mille non esercitò azione sensibile salvo un poco di ingiallimento ai bordi delle foglie.

Poichè la caffeina si era dimostrata una delle sostanze maggiormente velenose per le piantine di fagioli coltivate sul cotone, ci è sembrato interessante sperimentare l'effetto di corpi di costituzione simile alla caffeina. Vennero a tal fine prescelti l'acido urico e la xantina.

Per l'esperienza con l'acido urico si posero a germinare i fagioli il 13 giugno in un germinatolo di ferro zincato e dal 20 dello stesso mese, a germinazione iniziata, si trattarono quotidianamente le piantine con una soluzione a 1 per mille di acido urico salificato colla quantità di potassa calcolata per ottenere il sale bipotassico.

L'esperienza colla xantina venne iniziata in un piccolo germinatoio di ferro zincato dopo un periodo germinativo dal 26 giugno al 5 luglio innaffiando quotidianamente le piantine con una soluzione a 1 per mille di xantina salificata dalla quantità voluta di potassa per ottenere il sale potassico.

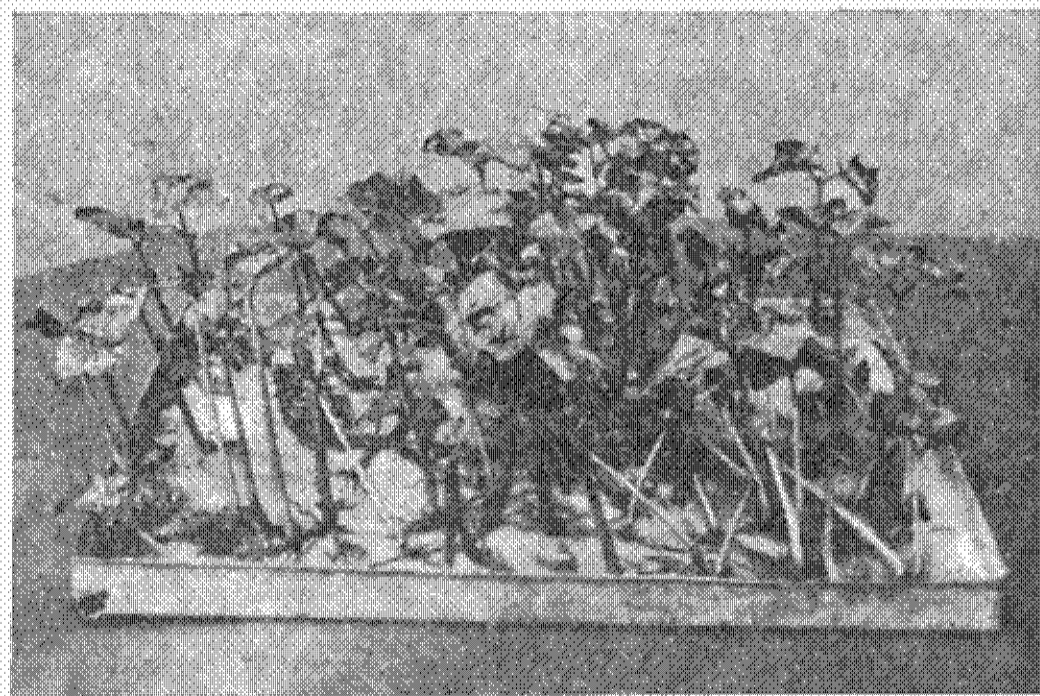
Tanto le piante trattate con acido urico, come quelle con xantina non presentarono il minimo indizio di sofferenza, ma si svilupparono anzi rigogliosissime. Ciò prova l'influenza dei gruppi metilici nell'azione fisiologica delle sostanze anche sulle piante.

Stricnina. — L'azione della stricnina sulla germinazione dei semi apparve, in conformità a quanto avevamo osservato l'anno scorso, di effetto stimolante. L'esperienza venne eseguita sui semi di fagioli e di lupini ed iniziata l'11 maggio per i primi e il 17 maggio per i secondi colle modalità precedentemente descritte. La germinazione avvenne, per entrambe le specie, con qualche anticipo sui testimoni in modo regolare ed anche lo sviluppo fu nei primi giorni, notevolmente maggiore; le radici però stentavano a penetrare nel cotone. L'accrescimento si arrestò in breve e le piantine finirono per seccarsi.

Poichè la stricnina stimola la germinazione dei semi, abbiamo voluto ricercare se l'azione di questo alcaloide avesse potuto neutralizzare l'azione tossica del nitrile mandelico che, come si sa, impedisce la germinazione. A tal fine abbiamo posto a germinare in germinatoi di ferro zincato rispettivamente semi di fagioli e di lupini sopra cotone bagnato con una soluzione contenente 1 per mille di stricnina allo stato di tartarato e 1 per mille di nitrile mandelico. Risultò che, con un ritardo di 4 giorni sui testimoni, germinarono 2 semi di fagioli sopra 70 e 10 di lupini su 60. L'esperienza venne ripetuta in germinatoi di vetro: germinarono, sempre con ritardo, 14 fagioli su 30 e 3 lupini su 20.

Questa esperienza farebbe ritenere che la stricnina possa parzialmente opporsi all'azione tossica del nitrile mandelico. Il fatto ci venne confermato anche da un'altra esperienza sui fagioli. A germinazione iniziata, il 15 giugno, si trattarono sistematicamente le piantine con soluzione di nitrile mandelico a 1 per mille. Come si è visto a suo tempo il nitrile mandelico, mentre è tollerato dalle piante nei germinatoi zincati, lo è molto meno in quelli di vetro. Le piantine infatti cominciarono presto a soffrire. Abbiamo allora continuato l'innaffiamento con una soluzione contenente 1 per mille di nitrile mandelico e 1 per mille di stricnina allo stato di tartarato. Con questo trattamento le piante ripresero in breve nuovo vigore e continuarono a vivere senza dare segni di notevole sofferenza.

Per vedere quale azione avesse la stricnina sulle piante già in via di sviluppo abbiamo cominciato ad innaffiare quotidianamente il 5 giugno colla soluzione a 1 per mille allo stato di tartarato, delle piantine di fagioli poste a germinare il 26 maggio in un germinatoio di ferro zincato. Da principio pareva che l'alcaloide favorisse lo sviluppo delle giovani piante che si dimostravano intensamente verdi ed erette; ma dopo una settimana le radici cominciarono a annerire;

FIGURA 3.

Piantine inaffiate con stricnina dal giugno 5 e fotografate l'11 giugno.

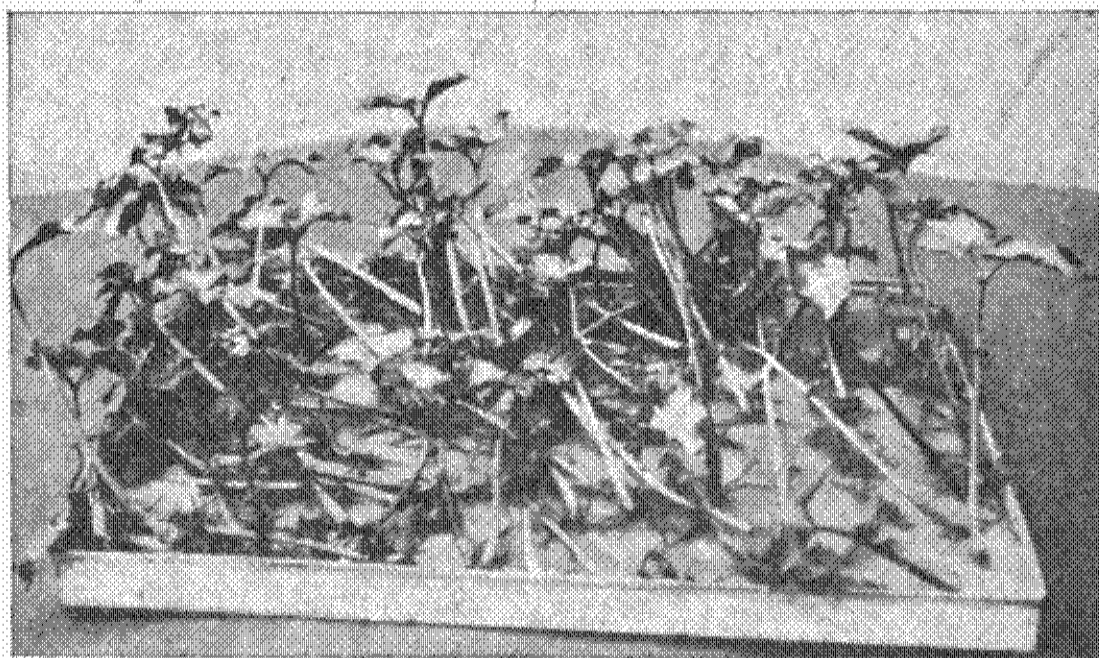
le foglie si seccarono e caddero. Nel corso di altre due settimane tutte le piante erano morte (fig. 3).

ATROPINA. — Con questo alcaloide si eseguì sui lupini e sui fagioli la sola prova di germinazione. L'atropina venne usata in soluzione a 1 per mille, allo stato di tartarato. L'esperienza sui fagioli ebbe inizio l'11 maggio, quella sui lupini il 17. Apparve che anche l'atropina stimola la germinazione, ma in misura minore della stricnina; in breve poi le piantine si seccarono in modo analogo alle precedenti.

CHININA. — La chinina, usata nella concentrazione dell'1 per mille allo stato di tartarato, agisce sui semi di fagioli e di lupini in modo analogo all'atropina, come apparve dalle esperienze eseguite contemporaneamente.

Sulle piantine già germinate di fagioli questo alcaloide si dimostrò fortemente tossico. L'innaffiamento quotidiano si iniziò dopo un periodo germinativo dal 26 maggio al 5 giugno. L'effetto fu pressochè immediato; tutte le piante si ripiegarono presentando il colletto appassito e le radici annerite (fig. 4).

MORFINA. — La morfina venne anch'essa sperimentata in soluzione all'1 per mille allo stato di tartarato. La sua azione sulla germinazione

FIGURA 4.

Piantine inaffiate con chinina dal 5 giugno e fotografate l'11 giugno.

dei lupini e dei fagioli fu analoga a quella dell'atropina e della chinina, cioè si ebbe qualche anticipo nella germinazione ed uno sviluppo un poco più rapido nei primi stadi, seguito però a breve distanza di tempo, dal disseccamento delle giovani piante.

Iniziando invece il trattamento a germinazione avanzata (26 maggio -- 5 giugno) non si osservarono fenomeni tossici molto rimarchevoli; le foglie avevano colore verde cupo, fusti robusti, radici un pò scure. Dopo una ventina di giorni le piantine dimostrarono qualche sofferenza con un lieve appassimento delle foglie; però alternando il trattamento con una soluzione nutritizia le piante continuarono a vivere in modo quasi normale (fig. 5).

COCAINA. — Le esperienze colla cocaina vennero eseguite sui fagioli e sui lupini allo scopo di studiare l'effetto di questo alcaloide

sulla germinazione. La cocaina venne usata in soluzione a 1 per mille allo stato di tartarato. L'esperienza sui fagioli fu iniziata l'11 maggio, quella sui lupini il 17. Il risultato fu analogo a quello ottenuto colla morfina, l'atropina e la chinina; qualche anticipo cioè nella germinazione e disseccamento rapido delle piantine le cui radici non riuscirono, per la massima parte, a penetrare nel cotone.

Figura 5.

Piantine inaffiate con morfina dal 5 giugno e fotografate l'11 giugno.

Piridina e piperidina. — Dopo aver studiato il contegno dei semi e delle piante con alcuni alcaloidi naturali ci è sembrato interessante di ricercare quale azione avessero certe sostanze che cogli alcaloidi naturali stanno in stretta relazione. Abbiamo a questo scopo prescelto la piridina e la piperidina.

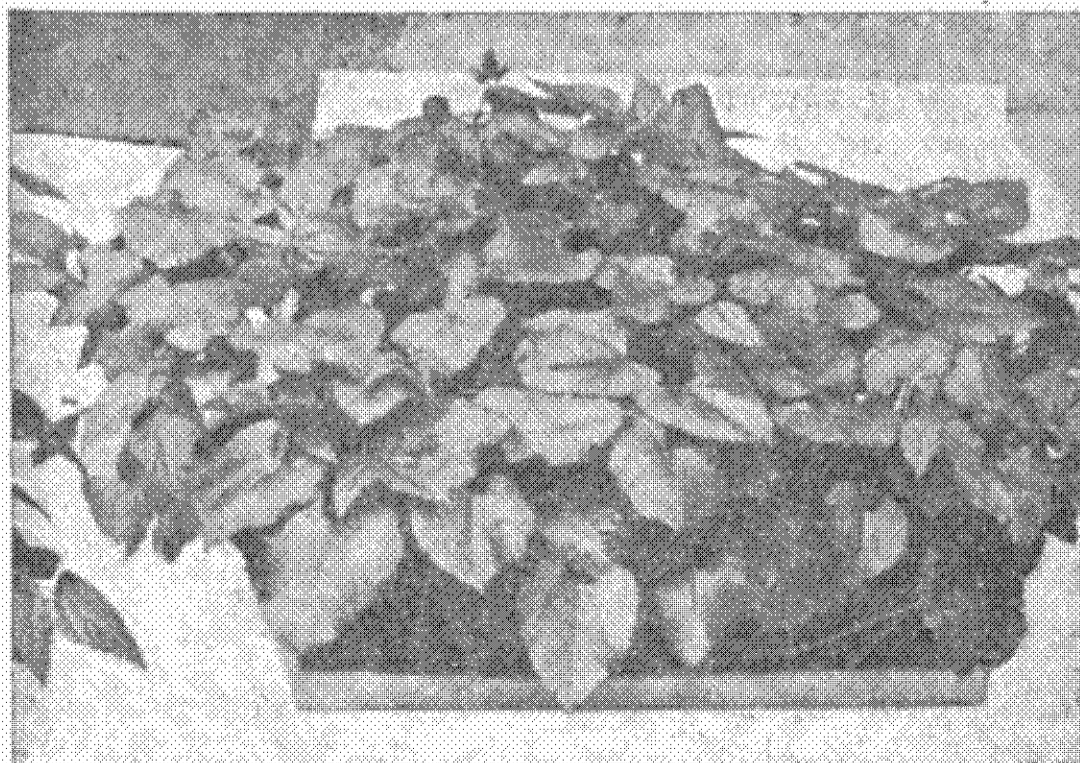
L'esperienza colla piridina venne iniziata il 21 giugno ponendo a germinare i fagioli in germinatoi di ferro zincato su cotone bagnato con acqua. A germinazione avanzata si cominciò il trattamento quotidiano delle piantine con soluzione di piridina a 1 per mille allo stato di tartarato neutro. Le piante non mostrarono alcuna sofferenza (fig. 6); l'accrescimento proseguì normalmente, solo il colore era più scuro di quello delle piante testimoni.

La piperidina venne pure somministrata ai fagioli in soluzione a 1 per mille allo stato di tartarato nentro dopo un periodo germi-

FIGURA 6.

Piantine inaffiate con piridina dal 29 giugno e fotografate il 28 luglio.

nativo dal 10 al 18 luglio. Le piantine ebbero sviluppo regolare e proseguirono senza manifestare sofferenze (fig. 7). Soltanto il colore delle foglie era più cupo.

FIGURA 7.

Piantine inaffiate con piperidina dal 18 luglio e fotografate il 28 luglio.

Riassunto e conclusioni.

Per meglio discutere i risultati di questa prima parte della Memoria, li riassumiamo nel seguente quadro:

SOSTANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA	
	SUI SEMI	SULLE PIANTINE
Nitrile mandelico (fagioli)	Impedisce la germinazione.	Rallentamento di sviluppo, aspetto caratteristico, colore più cupo.
Nitrile mandelico (fagioli geminatoio di vetro).	—	Le piantine mostrano segni di sofferenza e muoiono in breve.
Nitrile mandelico e solto di zinco (fagioli in gernatoio di vetro),	—	Risultato simile a quello della prima esperienza col germinatoio zincato.
Nitrile mandelico (lupini).	—	Rallentamento di sviluppo e lento progressivo deperimento.
Amigdalina (fagioli in soione acquosa sterilizzata).	—	Rallentamento nello sviluppo.
Alcool benzilico (fagioli).	Germinati 6 semi sopra 77.	Segni evidenti di sofferenza che non impedirono però lo sviluppo.
Alcool benzilico (lupini).	Germinati 68 semi sopra 77.	Segni di sofferenza più accentuati che per i fagioli.
Vanillina (fagioli e lupini).	Germinano normalmente come i testimoni.	Si sviluppano in modo normale.
Eugenolo (fagioli).	Impedisce la germinazione	Le piantine muoiono manifestando il disfacimento della parte del fusto a contatto del liquido e l'annerimento delle radici.
Benzoato potassico (fali).	Germinati 5 semi sopra 77.	Le piantine soffrono da principio, ma si mantengono in vita alternando il trattamento con soluzione nutritizia.

SOSTANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA	
	SUI SEMI	SULLE PIANTINE
Benzoato potassico (lupini).	Germinati 67 semi sopra 77.	L'azione è simile a que esercitata sui fagioli, ma accentuata.
Salicilato potassico (fagioli).	Germinati 4 semi sopra 77.	Le piantine manifesta qualche sofferenza, ma si p tano a sviluppo complet ternando il trattamento soluzione nutritizia.
Salicilato potassico (lupini).	Germinati 49 semi sopra 77.	—
Tannino (fagioli e lupini).	I semi germinano normalmente.	Le piantine si svilupp rigogliosamente.
Asparagina (fagioli).	I semi germinano normalmente.	Colore più cupo da pri pio, poi sviluppo nor
Asparagina (lupini).	I semi germinano normalmente.	—
Alanina (fagioli e lupini).	I semi germinano con qualche anticipo sui testimoni.	Le piantine si svilupp rigogliosamente.
Alanina e nitrile mandelico (fagioli e lupini).	Nessun seme è germinato.	—
Essenza di senapa (fagioli e lupini).	Impedisce la germinazione.	—
Nicotina (fagioli).	Germinati 90 semi sopra 100.	Rallentamento di svi po, bollosità nelle foglie s plici, fenomeni di albinis nelle prime foglie comp
Nicotina (fagioli in germinatolo di vetro).	—	Le piantine muoiono pochi giorni.

)STANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA	
	SUI SEMI	SULLE PIANTINE
Iicotina e solfato di zin- (fagioli in germinatoio etro).	—	Come nella prova col germinatoio zincato.
'affeina (fagioli).	Germinati 79 semi sopra 100.	Le foglie si seccano, le piantine muoiono rimanendo i fusti eretti.
'affeina (lupini).	Germinati 94 semi sopra 108.	—
Jrato potassico (fagioli).	—	Sviluppo rigoglioso.
Cantina (sale potassico sui oli).	—	Sviluppo rigoglioso.
tricnina (fagioli).	I semi germinano con qualche anticipo sui testimoni.	Da principio azione favorevole, poi le foglie cadono, le radici anneriscono e le piantine muoiono.
tricnina (lupini).	I semi germinano con qualche anticipo sui testimoni.	—
tricnina con nitrile man- ico (tagioli in germina- › di vetro).	Germinati 2 semi su 70 con ritardo di 4 giorni.	La stricnina attenua l'azione tossica del nitrile mandelico.
tricnina con nitrile man- ico (lupini) in germina- › di vetro.	Germinati 19 semi su 70.	—
tropina (fagioli e lupini).	I semi germinano con lieve anticipo sui testimoni.	—
hinina (fagioli).	I semi germinano con lieve anticipo sui testimoni.	I fusti appassiscono nella parte a contatto del liquido; le piantine si piegano e muoiono.

SOSTANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA	
	SUI SEMI	SULLE PIANTINE
Chinina (lupini).	I semi germinano con lieve anticipo sui testimoni.	—
Morfina (fagioli).	I semi germinano con lieve anticipo sui testimoni.	Fenomeni tossici poc marchevoli.
Morfina (lupini).	I semi germinano con lieve anticipo sui testimoni.	—
Cocaina (lupini e fagioli).	I semi germinano con lieve anticipo sui testimoni.	—
Piridina (fagioli).	—	Colore più cupo, accres mento normale.
Piperidina (fagioli).	—	Colore più cupo, accres mento normale.

Dalle esperienze descritte risulta che alcune sostanze aromatiche come gli alcoli benzilico e salicilico (saligenina); gli acidi benzoico e salicilico; la vanillina e il tannino vengono sopportate assai bene dalle piantine di fagioli senza determinare mutamenti notevoli nella loro forma esteriore. Sono assai velenosi invece, come era da prevedersi, l'eugenolo e l'essenza di senapa, meno velenoso è il nitrile mandelico il quale produce un caratteristico mutamento nell'abito delle piantine che peraltro non è persistente.

I risultati più interessanti si ebbero con gli alcaloidi e sopra tutto colla nicotina, sperimentando coi fagioli le soluzioni a 1 per mille allo stato dei rispettivi tartarati. Si può dire che tutti gli alcaloidi vegetali propriamente detti finora esaminati esercitano un'azione venefica sulle piantine di fagioli mentre che invece la piridina e la piperidina producono soltanto un colore più cupo delle foglie, ma con accrescimento normale e sviluppo rigoglioso. Assai interessante a questo proposito riesce la comparazione della caffeina con la xantina e l'acido urico. La prima è per le piante di fagioli un

deciso veleno mentre la xantina e l'acido urico adoperati in forma dei sali potassici determinano uno sviluppo rigoglioso, normale, senza alcuna sofferenza. Questo fatto apparisce assai rimarchevole quando si pensi che la caffeina è la trimetilxantina: la presenza di metili determinerebbe dunque anche sulle piante un intensa azione fisiologica di cui il composto fondamentale è del tutto sprovvisto. E mentre finora, da quelli che considerano gli alcaloidi come inutilità organiche escrementizie, si riteneva che i gruppi metilici, che tanto sovente si riscontrano nei prodotti vegetali, fossero da considerarsi come un mezzo di protezione per smussare per così dire i gruppi troppo reattivi come gli ossidrili o gli imini, da queste esperienze risulterebbe invece proprio il contrario. Apparisce però assai promettente l'ulteriore proseguimento di questi studi alfine di comparare l'azione sulle piantine di fagioli dei più importanti composti organici fondamentali con quella dei loro derivati alchilici.

Fra gli alcaloidi sperimentati, il meno velenoso per le piantine di fagioli è la morfina, che determina fenomeni tossici poco rimarchevoli; vengono in seguito la chinina che fa appassire la base del fusto per cui le piantine si piegano e muoiono e poi la stricnina che da principio esercita un'azione favorevole, ma che poi determina la caduta delle foglie per cui le piantine periscono. É rimarchevole che l'azione antagonistica fra la stricnina ed il nitrile mandelico, già osservata l'anno scorso per la germinazione dei semi, si manifesti anche con le piantino le quali, in germinatoio di vetro si mantengono più a lungo in vita per l'azione contemporanea delle due sostanze, che impiegandole separatamente. La nicotina ha sulle piantine di fagioli un'azione fortemente tossica, che in germinatoi di vetro le fa perire in pochi giorni; in germinatoi di zinco il veleno è meglio sopportato e lasciando le piante in vita determina una modificazione assai rimarchevole nel loro aspetto esteriore che si manifesta in un ornamentale albinismo delle prime foglie composte.

Dai fatti ora esposti appare assai probabile quello che l'anno scorso venne già accennato, cioè che gli alcaloidi abbiano nelle piante una funzione ancora ignota ma bene determinata che potrebbe essere quella di ormoni vegetali [1]. Le diverse specie di

[1] Questa interpretazione sarebbe in buon accordo con le vedute di Langley.

piante, giovandosi pure di prodotti primitivi indifferenti di rifiuto, come ad esempio la xantina, ne trasformerebbero la costituzione in modo da renderli adatti alle funzioni specifiche a cui devono servire, similmente a quanto avviene negli animali, che ad es. dalla tirosina producono l'adrenalina delle capsule soprarenali. E però si comprenderebbe che dai composti più semplici come la piridina, le piante producano gli alcaloidi più complessi e come dalla xantina indifferente ed innocua, i suoi derivati metilati dotati di peculiari azioni fisiologiche.

SECONDA PARTE.

Nella nostra Memoria dello scorso anno avevamo descritto una serie di esperienze le quali facevano supporre che molte sostanze organiche vengano ossidate per azione di enzimi contenuti nelle foglie di spinaci.

Abbiamo continuato queste prove estendendole ad altri corpi e completandole con esperienze in atmosfera di anidride carbonica. Abbiamo in diversi casi sperimentato pure l'estratto di mele. Inoltre ci siamo accertati che l'azione ossidante cessa se la poltiglia viene sterilizzata prima, riscaldandola in autoclave a 120°. Queste prove eseguite coll'acido salicilico e la saligenina confermano che l'azione è dovuta a enzimi poichè perdono la loro attività col riscaldamento.

Le sostanze impiegate furono, oltre alla saligenina e all'acido salicilico già sperimentati l'anno scorso, l'alcool etilico, l'aldeide acetica e l'acetone; la mannite ed il glucosio; l'acido tartarico; gli acidi amidati glicocolla, alanina ed asparagina; l'acido cinnamico e gli alcaloidi caffeina, chinina, cinconina, morfina e stricnina.

Le esperienze con l'acido tartarico ed il glucosio devono essere ripetute per meglio accertare e completare i risultati singolari che abbiano ottenuto finora.

Alcool etilico. — Per studiare il contegno dell'alcool etilico colla poltiglia di spinaci si trattò mezzo Cgr. di poltiglia con 10 gr. di alcool sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo come antisettico; la massa venne distribuita in due matracci della capacità di 5 litri che furono riempiti di ossigeno e chiusi alla lampada.

Si lasciò quindi il tutto a se in una sala del laboratorio dal 20 gennaio al 28 febbraio.

All'apertura dei palloni non si ebbe ad osservare nè rarefazione nè pressione di gas. Si preparò colla massa un estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri. Per vedere se l'alcool si fosse in parte ossidato ad acido acetico, si titolarono 50 c. c. dell'estratto con soda decinormale. Se ne impegnarono 5 c. c. corrispondenti a gr. 1,20 di acido acetico nell'estratto totale. La stessa operazione venne eseguita sopra l'estratto di una poltiglia di spinaci tenuta nelle stesse condizioni della precedente, ma senza alcool e che aveva l'ufficio di testimone. L'acidità trovata corrispondeva a gr. 1,22 di acido acetico per mezzo Chgr. di poltiglia, cioè pressochè uguale a quella riscontrata nell'esperienza coll'alcool.

In una parte aliquota del rimanente estratto venne dosato l'alcool. A tal fine un litro e mezzo dell'estratto venne distillato fino a raccogliere 800 c. c. di liquido; questo a sua volta ridistillato in modo da raccogliere 400 c. c.; la stessa operazione fu ripetuta ancora due volte per ottenere tutto l'alcool in 100 c. c. di distillato. Si determinò quindi il peso specifico di quest'ultimo liquido che risultò pari a 0,9885 corrispondente a gr. 8,88 di alcool in tutto l'estratto, in confronto dei 10 gr. introdotti. L'alcool venne poi identificato concentrandolo, mediante tre successive distillazioni, in circa 12 c. c. di liquido che venne saturato con carbonato potassico secco. Il liquido spostato aveva il punto di ebollizione fra 77° e 80° ed era perciò costituito da alcool etilico.

Abbiamo infine ricercato se dall'alcool si fossero formate delle piccole quantità di acido acetico non rivelabili per mezzo della titolazione dell'acidità. A questo scopo un'altra parte dell'estratto venne neutralizzata e dopo eliminazione dell'alcool per distillazione si acidificò con acido solforico e si distillò fino a che il liquido passava neutro. Il liquido raccolto venne neutralizzato con carbonato sodico ed evaporato a secco nel vuoto; una piccola porzione del residuo, trattata con una goccia di alcool e una di acido solforico manifestò l'odore caratteristico dell'etere acetico. Ciò indica che nell'estratto era presente l'acido acetico. Per meglio identificarlo tutto il residuo fu ripreso con poca acqua, la soluzione venne acidificata con acido solforico e distillata fino a reazione neutra; il liquido rac-

colto, neutralizzato esattamente con carbonato sodico fu evaporato a secco ed il residuo, sciolto in poca acqua, fu trattato con nitrato d'argento. Si ottenne un precipitato, ma in quantità troppo piccola per poterlo analizzare.

La ricerca dell'acido acetico eseguita sulla poltiglia testimone diede risultato negativo.

Questa esperienza ha dunque dimostrato che l'alcool etilico messo a contatto colla poltiglia di spinaci resta pressochè inalterato e soltanto una piccolissima parte si ossida ad acido acetico.

Mannite. — La prova colla mannite si iniziò il 19 gennaio ponendo in un pallone mezzo Chgr. di spinaci, 10 gr. di mannite sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo. Per tutta la durata dell'esperienza, cioè fino al 22 febbraio si faceva passare nella massa una lenta corrente di ossigeno. Colla poltiglia venne quindi preparato un estratto acquoso che fu portato al volume di due litri.

Abbiamo ricercato anche in questo caso se la mannite si fosse in parte ossidata con formazione di acidi. A tal fine 50 c. c. dell'estratto vennero titolati con soda decinormale. Ne occorsero c. c. 5, 4 corrispondenti a gr. 1,30 di acido acetico nel liquido totale.

La stessa operazione venne eseguita sopra l'estratto di una poltiglia testimone tenuta per ugual tempo nelle medesime condizioni. 50 c. c. richiesero c. c. 8 di soda decinormale da cui si calcola un'acidità totale in acido acetico pari a gr. 1,92.

Poichè la determinazione dell'acidità non diede alcun indizio che la mannite si fosse ossidata ad acidi, abbiamo ricercato se da essa avesse preso origine dal mannosio. Una parte aliquota (300 c. c.) dell'estratto venne neutralizzata esattamente con soda, defecata con acetato basico di piombo e carbonato sodico ed il filtrato convenientemente concentrato venne titolato col liquore di Fehling Si ebbe una riduzione corrispondente, nell'intero estratto, a gr. 4,32 di glucosio.

L'analoga determinazione eseguita sulla prova di controllo ridusse una quantità di reattivo di Fehling corrispondente a gr. 5,72 di glucosio.

In un'altra parte aliquota dell'estratto abbiamo infine dosata la mannite. A tal fine, un litro e mezzo dell'estratto venne defecato con acetato basico di piombo; il filtrato, dopo eliminazione con idro-

geno solforato dall'eccesso di piombo, si evaporò a secco nel vuoto e si estrasse ripetutamente il residuo con alcool assoluto. Gli estratti alcoolici riuniti vennero decolorati con carbone animale e concentrati a piccolo volume. Cristallizzò la mannite nella forma caratteristica. I cristalli separati per filtrazione, lavati con poco alcool assoluto e seccati nel vuoto pesavano gr. 6,26. In tutto l'estratto ne erano quindi contenuti gr, 8,35 in confronto dei 10 gr. introdotti.

L'esperienza ha perciò dimostrato, tenendo conto delle inevitabili perdite, che la mannite era rimasta nella poltiglia pressochè inalterata.

Glucosio. — Una prima esperienza col glucosio venne eseguita contemporaneamente a quella ora descritta colla mannite. Si introdusse in un pallone, il 19 gennaio, mezzo Chgr. di spinaci con 10 gr. di glucosio sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo. Il tutto si lasciò in corrente di ossigeno fino ai 22 febbraio. La poltiglia venne quindi estratta con acqua ed il liquido portato al volume di 2 litri.

Per vedere se il glucosio avesse subito qualche trasformazione abbiano innanzi tutto eseguito la titolazione col liquore di Fehling. 300 c. c. dell'estratto vennero a tal fine defecati con acetato basico di piombo e carbonato sodico; il liquido filtrato concentrato e titolato col reattivo di Fehling dimostrò un potere riducente corrispondente a un contenuto totale di gr. 4 di glucosio.

Dalla poltiglia testimone, che fu la stessa usata per la mannite, se ne ottennero, come s'è visto, gr. 5,72.

Sopra un'altra parte aliquota dell'estratto venne quindi determinata l'acidità: 50 c. c. richiesero c. c. 10,5 di soda decinormale da cui si calcola un'acidità totale pari a gr. 2,52 di acido acetico in confronto a gr. 1,92 trovati nella prova di controllo.

Per accertare la presenza del glucosio nell'estratto acquoso ne abbiamo trattato 10 c. c. a caldo con acetato di fenilidrazina. Non si ebbe precipitato alcuno. Queste prove indicano dunque che il glucosio era pressochè scomparso, poichè la quantità calcolata in base alla riduzione del liquore di Fehling, non solo era di molto inferiore a quella introdotta, ma anche minore di quella risultante nella prova di controllo. Neppure è da supporsi una notevole tra-

sformazione dello zucchero in acidi non essendo l'acidità delle due prove molto differente.

Si poteva supporre che il glucosio si fosse completamente ossidato o avesse subito la fermentazione alcoolica ed infine che si fosse trasformato in corpi di natura più complessa.

Per risolvere queste questioni l'esperienza venne ripetuta nello stesso modo e facendo passare il gas che si sviluppava dal pallone in una bottiglia di lavaggio contenente acqua di barile. La massa venne lasciata a se dal 3 marzo al 18 aprile nella quale epoca si preparò l'estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri. L'acidità di questo estratto risultò in totale pari a gr. 1,98 di acido acetico e la riduzione era corrispondente a gr. 6 di glucosio. L'identificazione del glucosio per mezzo della formazione dell'osazone riuscì anche in questo caso. negativa. Tutto ciò è in pieno accordo colla prova precedente.

Allo scopo di stabilire se dal glucosio avessero preso origine dalle materie zuccherine più complesse, abbiamo fatto bollire per qualche tempo 300 c. c. dell'astratto con acido solforico diluito. Il liquido venne quindi defecato nel solito modo e dopo conveniente concentrazione si eseguì la titolazione col liquore di Fehling. Il potere riduttore risultò identico al precedente, cioè corrispondente a 6 gr. di glucosio. Non si erano dunque formate materie zuccherine complesse.

Per vedere se il glucosio aveva subita la fermentazione alcoolica (la quale. come potemmo accertare mediante una prova col lievito di birra non è completamente impedita dal toluolo) abbiamo ricercato l'alcool sia nell'estratto acquoso che nel liquido filtrato della bottiglia di lavaggio concentrandolo mediante successive distillazioni, in piccolo volume. Il risultato fu negativo.

Il carbonato di bario formatosi nella bottiglia di lavaggio separato per filtrazione, lavato e seccato pesava gr. 50 in confronto di g. 25 ottenuti dai testimoni.

Queste prove starebbero dunque a dimostrare che il glucosio, in presenza delle poltiglie vegelali ed in corrente di ossigeno si ossida completamente. Era però interessante studiare se in atmosfera di anidride carbonica fosse rimasto inalterato. A questo scopo si pose in un matraccio della capacità di circa 5 litri, mezzo Chgr. di

poltiglia di spinaci con 10 gr. di glucosio sciolto in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo; si riempì infine il pallone di anidride carbonica e si chiuse alla lampada. Il miscuglio si lasciò a sè in una sala del laboratorio dal 5 marzo al 17 aprile. Si preparò quindi come il solito un estratto acquoso che fu portato al volume di due litri.

Sopra 50 c. c. dell'estratto si determinò innanzi tutto l'acidità: occorsero c. c. 7 di soda decinormale corrispondenti, in totale, a gr. 1,68 di acido acetico.

Un'altra parte aliquota (300 c. c.) servirono per la titolazione col reattivo di Fehling. Si ebbe una riduzione corrispondente, in totale, a gr. 6 di glucosio.

Per vedere se dal glucosio si fossero formate delle materie zuccherine complesse, altri 300 c. c. dell'estratto vennero bolliti per qualche tempo con acido solforico diluito ed il liquido defecato con acetato di piombo e carbonato sodico poi convenientemente concentrato venne titolato col reattivo di Fehling. Il potere riduttore si dimostrò, questa volta superiore al predédente poichè corrispondeva, in totale, a gr. 10,52 di glucosio.

Nella poltiglia testimone si ottenne una riduzione corrispondente a gr. 1,58 di glucosio.

Questa esperienza ha dunque dimostrato che, in atmosfera di anidride carbonica, il glucosio era rimasto in parte inalterato ed in parte si era trasformato in una materia che per idrolisi dà glucosio.

Abbiamo tentato di identificare questa sostanza e nella presunzione che potesse dare l'osazone vennero decolorati 300 c. c. dell'estratto con nero animale e si trattò il liquido, dopo concentrazione, con acetato di fenilidrazina. Si ebbe un precipitato giallo scuro difficilmente solubile nei comuni solventi. Purificato una prima volta dall'acido acetico glaciale si presentava come una polvere gialla fondente a 190°-195°. Per purificarlo ulteriormente venne disciolto in molto alcool metilico dal quale per concentrazione si separò una sostanza gialla fondente a 204°. Mescolando questo corpo con quantità uguali di glucosazone espressamente preparato, il punto di fusione rimase inallerato. La sostanza era perciò l'osazone del glucosio.

Dal precipitato ottenuto coll'acetato di fenilidrazina venne separata, con opportune manipolazioni, un'altra sostanza quasi bianca fondente a 173°-175°, ma in quantità tanto piccola che non potè venire ulteriormente studiata. Ci proponiamo perciò di tornare sull'argomento l'anno venturo.

Dalle esperienze col glucosio è risultato dunque che, in corrente di ossigeno, in contatto colla poltiglia di spinaci il glucosio viene completamente ossidato; in atmosfera di anidride carbonica rimane invece parzialmente inalterato ed in parte dà origine ad una materia che per idrolisi da glucosio.

ALDEIDE ACETICA. — L'esperienza con questa sostanza venne eseguita ponendo in un matraccio della capacità di 5 litri, gr. 500 di poltiglia di spinaci con 10 gr. di aldeide acetica sciolta in mezzo litro d'acqua. Il matraccio venne quindi riempito di ossigeno e chiuso alla soffiera e si abbandonò a sè il miscuglio dal 6 marzo al 7 maggio. Contemporaneamente si preparò una analoga esperienza colla sola soluzione di aldeide acetica per vedere se essa si fosse autossidata indipendentemente dalla presenza della poltiglia vegetale.

Colla poltiglia si preparò al solito un estratto acquoso che venne portato a 2 litri: si titolò l'acidità sopra 50 c. c. che richiesero c. c. 3,5 di soda decinormale corrispondenti a gr. 0,84 di acido acetico in tutto l'estratto.

Nella prova colla sola aldeide acetica eseguita nelle stesse condizioni occorsero c. c. 1,2 di soda decinormale corrispondenti a gr. 0,29 di acido acetico. Tale era l'acidità dell'aldeide acetica anche all'inizio dell'esperienza.

La differenza fra l'acidità riscontrata nella prova colla poltiglia e in quella colla sola aldeide è così piccola che si può affermare che l'aldeide acetica non si autossida neppure in presenza delle poltiglie vegetali.

ACETONE. — Si eseguì la prova con questa sostanza parallelamente alla precedente con aldeide acetica lasciando in matraccio chiuso e riempito di ossigeno dal 6 marzo al 7 maggio un miscuglio di mezzo Cgr. di poltiglia di spinaci, 10 gr. di acetone, 500 c. c. di acqua e un poco di toluolo.

All'apertura del matraccio si notò una lieve aspirazione. Colla poltiglia si preparò un estratto acquoso e il liquido fu portato al

volume di due litri. Se ne adoperarono, per la titolazione dell'acidità, 50 c. c. che richiesero c. c. 11 di soda decinormale, corrispondenti a gr. 2,64 di acido acetico. L'acidità era perciò notevolmente superiore a quella riscontrata nella prova coll'aldeide acetica.

Per identificare gli acidi formatisi il rimanente dell'estratto acquoso venne distillato in corrente di vapore fino a reazione neutra; il liquido raccolto fu neutralizzato a caldo con carbonato di calcio, filtrato e distillato nel vuoto a secco. Rimasero gr. 2,5 di sale di calcio che venne trasformato in sale d'argento. Questo, bollito con acqua, anneriva, dimostrando così la presenza dell'acido formico. Il liquido filtrato dall'argento diede per concentrazione un precipitato bianco, cristallino che, seccato nel vuoto, dimostrò all'analisi la composizione dell'acetato d'argento.

gr. 0,4844 di sostanza diedero gr. 0,3130 di Ag.

In 100 parti:

calcolato per $C_2H_3O_2Ag$		trovato
Ag	64,66	64,61

Nel distillato del liquido primitivo, neutralizzato col carbonato di calcio, venne identificata l'aldeide formica per mezzo dei reattivi di Rimini.

L'esperienza coll'acetone ha dunque dimostrato che esso, in presenza delle poltiglie vegetali si autossida con formazione di acido formico, acido acetico e formaldeide.

Acido tartarico. — Le esperienze eseguite l'anno scorso con questa sostanza ci avevano dimostrato che l'acido tartarico messo a contatto delle poltiglie vegetali ed in corrente di ossigeno, si ritrovava per circa la metà della quantità introdotta. Per studiare quali trasformazioni subisse, abbiamo ripetuto quest'anno l'esperienza su più larga scala.

In un pallone della capacità di circa 8 litri venne introdotta la poltiglia ottenuta triturando kg. 2,500 di spinaci; si aggiunsero 50 gr. di acido tartarico sciolti in tre litri d'acqua e un poco di toluolo. Il miscuglio si lasciò in corrente di ossigeno dal 2 dicembre al 6 febbraio. Colla poltiglia si preparò quindi un estratto acquoso che fu portato al volume di 8 litri.

In una parte aliquota (300 c. c.) venne determinato l'acido tartarico precipitandolo come cremor tartaro. Questo richiese c. c. 65,7 di soda decinormale da cui si calcola un contenuto totale di acido tartarico pari a gr. 26.56 in confronto ai 50 grammi introdotti.

Un'altra parte aliquota del liquido (1 litro) venne decolorata con carbone animale e concentrata. Si separò una sostanza cristallina che fu riconosciuta tartarato acido di potassio.

gr. 0,2536 di sostanza diedero gr. 0,1156 di K_2SO_4.

In 100 parti:

calcolato per $C_4H_5O_6K$		trovato
K_2SO_4	20,70	20,47

Il liquido filtrato dal cremor tartaro venne trattato con acetato di fenilidrazina per vedere se dall'acido tartarico si fosse formato qualche composto di natura aldeidica. Si ottenne un precipitato dal quale non si potè però separare alcuna sostanza definita.

Nella presunzione che l'acido tartarico si fosse ossidato ad acido ossalico, abbiamo concentrato un altro litro dell'estratto acquoso nel quale si eliminò la maggiore parte dell'acido tartarico mediante trattamento con poco cloruro di potassio e acido acetico; il liquido filtrato venne decolorato con carbone animale quindi trattato con cloruro ammonico, ammoniaca e cloruro di calcio. Si ottenne un precipitato bianco cristallino che si purificò facendolo bollire con acido acetico. Per calcinazione lasciò gr. 0,202 di ossido di calcio da cui si calcola una quantità di acido ossalico in tutto l'estratto pari a gr. 2,58.

Risultava dunque che la diminuzione osservata nella quantità di acido tartarico doveva essere attribuita o ad un'ossidazione completa o a trasformazioni di altra natura.

Per avere maggiori indizi abbiamo fatto un'esperienza in atmosfera di anidride carbonica anzichè in corrente di ossigeno. A tal fine venne posto in un matraccio della capacità di 5 litri, mezzo Chgr. di poltiglia di spinaci con 10 gr. di acido tartarico, 500 c. c. di acqua e un poco di toluolo. Il matraccio fu riempito di anidride carbonica, chiuso alla lampada e lasciato a sè dal 5 marzo al 16 aprile.

Si osservò, aprendolo, una leggera aspirazione. Si preparò colla poltiglia un estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri. Sopra 200 c. c. venne determinato l'acido tartarico nel modo precedentemente descritto: il cremor tartaro richiese, per essere neutralizzato, c. c. 26 di soda decinormale che indicano un contenuto di acido tartarico in tutto l'estratto di gr. 3,98.

La sostanza introdotta era perciò, anche in questo caso, in buona parte scomparsa e poichè non si poteva attribuire questo fatto ad un processo di ossidazione, abbiamo pensato che coll'acido tartarico si fosse formato un composto scindibile, come molti glucosidi, dall'emulsina.

Per verificare tale supposizione abbiamo aggiunto a 200 c. c. dell'estratto un poco di emulsina e dopo 24 ore di riposo si determinò nuovamente l'acido tartarico. Se ne ritrovò questa volta una quantità corrispondente a gr. 6,70 in tutto l'estratto, il che prova che una parte notevole dell'acido tartarico si era legata in un composto scindibile dall'emulsina.

Abbiamo perciò voluto ricercare se anche nella prova in corrente di ossigeno un simile composto avesse preso origine. A tal fine abbiamo ripetuta l'esperienza con mezzo Chgr. di poltiglia di spinaci a cui vennero aggiunti 10 gr. di acido tartarico mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo: il tutto fu lasciato in corrente di ossigeno dal 23 aprile al 28 maggio. Nell'estratto acquoso si ritrovarono in totale gr. 2,26 di acido tartarico libero o salificato e gr. 5,25 complessivamente dopo l'aggiunta di emulsina.

Le prove coll'acido tartarico in corrente di ossigeno hanno perciò dimostrato che esso rimane in parte inalterato e che una parte viene trasformato in un composto di natura più complessa scindibile dall'emulsina. Poichè infine da precedenti esperienze di controllo era risultato che la quantità di acido tartarico che si ritrova facendo l'estratto della poltiglia appena avvenuto il miscuglio è circa 8 gr. sopra 10 gr. introdotti, se ne deduce o che la scomposizione per mezzo dell'emulsina non è quantitativa oppure che un'altra parte dell'acido tartarico viene altrimenti trasformata.

Glicocolla. — Si pose per questa esperienza in un pallone mezzo Chgr. di poltiglia di spinaci con 2 gr. di glicocolla, 500 c. c.

di acqua e un poco di totuolo. Nella massa si fece passare una corrente di ossigeno dal 26 ottobre al 28 novembre.

La poltiglia venne quindi estratta con acqua, il liquido portato al volume di 2 litri e su una parte aliquota (200 c. c.) vennero dosati gli aminoacidi totali. A tal fine il liquido venne defecato con acido fosfotungstico; il filtrato si fece bollire a ricadere per due ore con solforico diluito (2,5 in 100) per decomporre le amidi eventualmente presenti; si precipitò quindi l'eccesso di acido fosfotungstico con latte di calce e nel liquido filtrato e opportunamente concentrato venne eseguita la determinazione col metodo di Böhmer. Dal volume di azoto svolto si calcolò una quantità di glicocolla nell'estratto totale pari a gr. 1,85.

La determinazione venne anche eseguita col metodo usato da Söresen: 100 c. c. dell'estratto vennero defecati nel modo precedentemente indicato; il liquido, dopo ebollizione con acido solforico e separazione dell'acido fosfotungstico, venne concentrato fino al volume di circa 10 c. c., neutralizzato esattamente con acido solforico e trattato con 20 c. c. di una miscela a parti uguali di acqua e formalina previamente neutralizzata con soda. Il liquido ottenuto, che acquista reazione acida, venne titolato con soda decinormale. Ne occorsero c. c. 12,8 che corrispondono a gr. 1,92 in tutto l'estratto.

Da una prova di controllo eseguita lasciando per un mese la sola poltiglia di spinaci con acqua e toluolo in corrente di ossigeno, non si ebbero quantità apprezzabili di amino acidi. Nell'esperienza colla glicocolla questa era dunque rimasta inalterata.

Alanina. — L'esperienza coll'alanina venne eseguita contemporaneamente alla precedente e nelle stesse condizioni con 2 gr. di sostanza. La determinazione degli aminoacidi fu eseguita col metodo alla formaldeide sopra la ventesima parte dell' estratto totale. Si richiesero c. c. 11 di soda decinormale corrispondente a gr. 1,96 di alanina in tutto l'estratto.

L'alanina, come la glicocolla, non si era dunque alterata.

Asparagina. — L'esperienza con questa sostanza venne eseguita contemporaneamente a quelle ora descritte cogli altri due aminoacidi mescolando a 500 gr. di poltiglia di spinaci 2 gr. di asparagina sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo e lasciando il tutto per un mese in corrente di ossigeno.

L'estratto acquoso preparato quindi colla poltiglia fu portato al volume di 2 litri ed in esso vennero determinati gli aminoacidi sia col metodo di Böhmer come con quello alla formalina procedendo esattamente nel modo descritto per la glicocolla.

Col metodo di Böhmer si eseguirono due determinazioni una sopra 200 e l'altra sopra 400 c. c. di estratto. Si ritrovarono in totale gr. 0,50 e 0,55 di asparagina. Col metodo alla formalina si operò sopra 200 c. c. di estratto. Occorsero c. c. 8,5 di soda decinormale da cui si calcola una quantità totale di asparagina pari a gr. 0,56.

Come controllo di questa esperienza si mescolò a mezzo Chgr. di poltiglia di spinaci con gr. 2 di asparagina sciolti in 500 c. c. d'acqua e la massa venne dopo breve riposo estratta con acqua per dosarvi gli aminoacidi. La determinazione venne eseguita con entrambi i metodi trovando rispettivamente in totale gr. 1,95 e gr. 1,92 di asparagina.

L'asparagina dunque a differenza della glicolla e dell'alanina era in gran parte scomparsa. Per vedere se si fosse trattato di un processo di ossidazione venne ripetuta l'esperienza in atmosfera di anidride carbonica anzichè in corrente di ossigeno.

Si pose il 3 marzo in un matraccio della capacità di 5 litri, 500 gr. di poltiglia di spinaci con 2 gr. di asparagina sciolti in mezzo litro d'acqua ed un poco di toluolo. Il matraccio fu riempito di anidride carbonica e saldato alla lampada. Dopo un mese di riposo il materiale venne estratto con acqua e sopra una parte aliquota si dosarono gli aminoacidi per mezzo della formaldeide. Se ne ritrovò, in complesso, una quantità corrispondente a gr. 1,84 di asparagina.

Questa esperienza indica perciò che l'asparigina, in contatto colle poltiglie vegetali ed in corrente d'ossigeno viene distrutta per un processo di ossidazione.

Saligenina. — Dalle esperienze descritte nella nostra precedente Memoria risultava che la saligenina era da annoverarsi tra i corpi che scompaiono in maggior quantità a contatto della poltiglia di spinaci in corrente di ossigeno. Ci è sembrato interessante, prima di ricercare a quali composti essa desse origine, di vedere se tale trasformazione avveniva anche ponendo la saligenina in contatto della poltiglia previamente sterilizzata.

A questo scopo gr. 500 di poltiglia di spinaci venne sterilizzata all'autoclave; si aggiunsero quindi 2 gr. di saligenina sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo. Il tutto si lasciò per un mese in corrente di ossigeno.

Colla poltiglia si preparò quindi un estratto acquoso che venne portato al volume di 2 litri. Per dosarvi la saligenina, un litro del liquido fu ripetutamente estratto con etere; per evaporazione del solvente si ebbe un residuo cristallino che fu riconosciuto per saligenina e che pesava gr. 0,72 corrispondenti quindi a gr. 1,44 in tutto l'estratto.

Poichè da una prova di controllo eseguita facendo l'estrazione dopo breve tempo che la mescolanza era avvenuta si erano trovati in totale gr. 1,50 di saligenina, si conclude che operando colla poltiglia sterilizzata, essendo gli enzimi distrutti, la saligenina non viene trasformata.

Per stabilire se la scomparsa della saligenina osservata nelle esperienze dell'anno scorso in corrente di ossigeno fosse dovuta ad un processo di ossidazione, abbiamo quest'anno eseguita un'esperienza in atmosfera di anidride carbonica. A tal fine si lasciò dal 7 marzo al 16 aprile in un matraccio della capacità di 5 litri riempito di anidride carbonica e chiuso alla lampada, mezzo Chgr. di poltiglia di spinaci con 2 gr. di saligenina, 500 c. c. d'acqua e un poco di toluolo.

Aprendo il matraccio si notò una lieve aspirazione; si fece quindi l'estratto acquoso della poltiglia che fu portato al volume di 2 litri. Per dosarvi la saligenina, un litro del liquido venne ripetutamente estratto con etere; l'estratto etereo venne ripreso con acqua in cui era solo parzialmente solubile; il filtrato, reso alcalino con carbonato sodico venne di nuovo estratto con etere. Per evaporazione del solvente si ebbe un residuo amorfo che pesava gr. 0,16 corrispondenti, in tutto il liquido primitivo, a gr. 0,32 in confronto ai 2 gr. introdotti.

Le ricerche dell'acido salicilico e della salicina eseguite coi metodi più volte altrove descritti, riuscirono negative. Abbiamo anche ricercato se una parte della saligenina fosse rimasta aderente alla poltiglia torchiata, ma non se ne ritrovarono che delle quantità trascurabili.

Per vedere come si fosse trasformata la saligenina che era scomparsa in misura cosi rimarchevole, abbiamo esaurito con etere l'altro litro dell'estratto acquoso della poltiglia; la soluzione eterea venne decolorata con carbone animale. Per evaporazione del solvente rimasero gr. 1,20 di sostanza greggia solubile solo parzialmente nell'acqua e nell'etere. Era da presumersi che il corpo, che dopo l'estrazione diventava insolubile, tosse un prodotto di trasformazione della saligenina. Purificato mediante lavaggi con etere e con acqua dava, con acido solforico concentrato, colorazione rosso intensa. Questo comportamento faceva ritenere che il corpo in esame fosse la saliretina [1]. Abbiamo tentato di purificarla ulteriormente sciogliendola in alcool e precipitandola con soluzione satura di cloruro di sodio; ma si ebbe un precipitato fioccoso, giallo, attaccaticcio che non credemmo sottoporre all'analisi.

Abbiamo infine voluto studiare il contegno della saligenina con altre poltiglie vegetali. A tale fine vennero prescelte le mele; mezzo Chgr. ridotto a poltiglia venne trattato con 2 gr. di saligenina sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo; il miscuglio fu lasciato in corrente di ossigeno dal 1° febbraio all'11 marzo.

Si fece come al solito l'estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri; una parte aliquota di questo (1 litro) venne estratto con etere per dosarvi la saligenina. L'estratto etereo che pesava gr. 0,96 non dava però che debolmente la reazione della saligenina, mentre quella dell'acido sacilico fu negativa. Esso era amorfo, di aspetto simile alla sostanza ottenuta dalla prova cogli spinaci in atmosfera di anidride carbonica; come quella si ridiscioglieva difficilmente, dopo estratta con etere, in questo solvente e si colorava intensamente in rosso con acido solforico concentrato. A differenza dunque di quanto si era osservato l'anno scorso con gli spinaci in corrente di ossigeno e cioè che la saligenina era presumibilmente scomparsa per ossidazione come indicava la presenza dell'acido salicilico, nella esperienza attuale colle mele, la sostanza appariva quasi completamente trasformata in saliretina.

La trasformazione della saligenina in saliretina è pressochè istantanea e ce ne siamo assicurati mescolando 2 gr. di saligenina con

[1] Beilstein, III edizione, vol. II, pag. 1009.

500 gr. di mele ed eseguendo l'estrazione dopo brevissimo tempo. Si ebbe un estratto etereo complessivo pari a gr. 1,76 che dava appena la reazione della saligenina e manifestava tutti i caratteri della saliretina. Ma anche in questo caso, come nei precedenti, il prodotto non potè ottenersi in uno stato di purezza tale da permettere di stabilire la composizione per mezzo dell'analisi.

ACIDO SALICILICO. — Anche per l'acido salicilico, come per la saligenina, abbiamo eseguito una prova colla poltiglia sterilizzata. A tal fine, 500 gr. di poltiglia con 2 gr. di acido salicilico sciolti in mezzo litro d'acqua vennero sterilizzati in autoclave; alla massa raffreddata fu aggiunto un poco di toluolo ed il tutto fu tenuto in corrente di ossigeno dal 21 novembre al 21 dicembre. Il gas che si svolgeva veniva fatto passare nell'acqua di barite. Da principio si notò una discreta formazione di carbonato di bario che però andò rapidamente estinguendosi.

Colla poltiglia si preparò un estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri; 500 c. c. vennero prelevati per dosarvi l'acido salicilico. A tal fine furono dapprima distillati in corrente di vapore per eliminare il toluolo, poi trattati con bromo, ioduro di potassio e solfito sodico e distillati di nuovo col vapore. Si ottennero gr. 0,95 di tribromofenolo (quantità corretta) da cui si calcola un contenuto di acido salicilico in tutto l'estratto pari a gr. 1,50. La prova di controllo eseguita a suo tempo, facendo il dosaggio subito dopo avvenuto il miscuglio, aveva dato un tenore di acido salicilico di gr. 1,48.

L'acido salicilico, come la saligenina, in queste condizioni non si era perciò alterato.

La quantità di carbonato di bario raccolta durante tutto il corso dell'esperienza fu di gr. 1,8.

Abbiamo eseguito coll'acido salicilico un'altra esperienza adoperando in luogo degli spinaci, la poltiglia di mele; gr. 500 di poltiglia con 2 gr. di acido salicilico sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo furono lasciati in corrente di ossigeno dal 7 febbraio al 13 marzo. Si fece quindi l'estratto acquoso che venne portato al volume di 2 litri. La metà del liquido fu estratta ripetutamente con etere per dosare l'acido salicilico; l'estratto era cristallino, ma impuro e pesava un grammo. Sopra altri 500 c. c. si eseguì la determinazione allo stato di tribromofenolo. Se ne ottennero

gr. 0,99 corrispondenti a gr. 1,64 di acido salicilico nell'estratto acquoso totale.

Questa esperienza ha dimostrato, tenendo conto delle inevitabili perdite, che l'acido salicilico, in contatto delle poltiglie di mele, non si era trasformato in modo apprezzabile.

ACIDO CINNAMICO. — Per studiare il contegno delle sostanze aventi doppi legami nella molecola, con le poltiglie vegetali, abbiamo prescelto l'acido cinnamico. Si sciolsero gr. 10 di questa sostanza in mezzo litro d'acqua contenente la quantità calcolata di soda caustica per ottenere il sale sodico e si mescolò il liquido con 500 gr. di poltiglia di spinaci a cui si aggiunse un poco di toluolo. Il miscuglio venne lasciato in corrente di ossigeno dal 9 dicembre al 13 gennaio.

La massa venne quindi estratta con acqua ed il liquido portato al volume di 2 litri. La metà dell'estratto venne acidificata con acido solforico ed esaurita con etere; l'etere si dibatteva con una soluzione diluita di soda caustica. Questa, acidificata quindi con acido solforico fu più volte estratta con etere; per evaporazione del solvente si ottenne un residuo cristallino del peso di gr. 4,52 pari a gr. 9,04 in tutto l'estratto in confronto dei 10 gr. introdotti.

Nell'altro litro del liquido acquoso primitivo vennero eseguite le stesse operazioni ed i due estratti riuniti furono purificati dall'acqua. Si ottenne una sostanza bianca, cristallina fondente a 130°-133°. Tale è il punto di fusione dell'acido cinnamico.

Per vedere se l'acido cinnamico avesse dato origine a qualche prodotto di trasformazione, abbiamo estratto con etere, dopo averle decolorate con carbone, le acque madri della precedente cristallizzazione e l'estratto venne purificato dall'acqua. Il punto di fusione si abbassò a 80°-85°. Ripetendo questa operazione si giunse ad ottenere un corpo che fondeva costantemente, per successive purificazioni, a 55°.

L'analisi dimostrò per questa sostanza una composizione che si avvicina a quella dell'acido cinnamico.

mg. 1,99 di sostanza diedero mg. 0,335 di H_2O e mg. 1,07 di CO_2.

In 100 parti :

calcolato per $C_9H_8O_2$		trovato
C	72,97	73,11
H	5,40	5,89

Per meglio identificarlo, dalla sostanza in esame venne preparato il sale argentico. La determinazione dell'argento diede il risultato voluto per il sale argentico dell'acido cinnamico,

mg. 2,931 di sostanza diedero mg. 1,246 di Ag.

In 100 parti:

calcolato per $C_9H_7O_2Ag$		trovato
Ag	42,35	42,51

La sostanza che in piccola quantità accompagnava l'acido cinnamico è perciò l'*acido isocinnamico*, il cui punto di fusione è 55°.

L'esperienza coll'acido cinnamico venne ripetuta in atmosfera di anidride carbonica anzichè in corrente di ossigeno. A tal fine si lasciò dal 5 marzo al 4 maggio in un matraccio riempito di anidride carbonica e saldato alla lampada, gr. 20 di acido cinnamico con 500 gr. di poltiglia di spinaci, 500 gr. d'acqua e un poco di toluolo. Si preparò quindi l'estratto acquoso che fu portato al volume di 3 litri. La metà del liquido, acidificata con acido solforico venne estratta cou etere nel modo precedentemente descritto: si ottennero gr. 7,90 di residuo pari a gr. 15,80 in tutto l'estratto. La sostanza, per cristallizzazioni frazionate diede sempre soltanto cristalli fondenti a 129°-132° costituiti quindi da acido cinnamico. L'acido isocinnamico che aveva preso origine nell'esperienza in corrente di ossigeno, non si era dunque formato in quella in atmosfera di anidride carbonica.

Morfina. — Questa sostanza venne sperimentata allo stato di tartarato neutro: gr. 2 della base colla quantità calcolata di acido tartarico vennero sciolti in mezzo litro d'acqua ed il liquido mescolato con 500 gr. di poltiglia di spinaci e un poco di toluolo. Il miscuglio si lasciò in corrente di ossigeno dal 26 ottobre al 30 novembre.

Colla poltiglia si preparò il solito estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri. In esso venne determinata la morfina col metodo indicato per l'oppio. Un litro dell'estratto venne a tal fine con-

centrato a piccolo volume; si aggiunsero quindi gr. 15 di barite e acqua fino al volume di 150 cc.; si fece bollire, si filtrò a caldo ed il filtrato, saturato con anidride carbonica, venne evaporato a secco a bagno-maria. Il residuo fu ripreso con alcool bollente; evaporato l'alcool si aggiunsero al nuovo residuo 15 cc. di acqua e un pò d'ammoniaca. La morfina separata fu portata su filtro, lavata con poco cloroformio e seccata nel vuoto. Pesava gr. 0,31. La quantità complessiva ritrovata fu perciò di gr. 0,62 in confronto dei 2 grammi introdotti.

Parallelamente all'esperienza ora descritta abbiamo eseguita una prova di controllo estraendo la morfina subito dopo aver fatta la mescolanza. Si ottennero, complessivamente, gr. 1,88 dell'alcaloide.

Per vedere se la forte diminuzione della morfina in corrente di ossigeno fosse dovuta a un processo di ossidazione, abbiamo fatto una prova in atmosfera di anidride carbonica colle modalità descritte precedentemente per altre sostanze. Dall'estratto acquoso preparato dopo un mese di riposo si ottennero gr. 1,92 di morfina in confronto dei 2 gr. introdotti. Da ciò si deduce che nella prova in corrente di ossigeno l'alcaloide si era ossidato.

Chinina. — La chinina venne sperimentata allo stato di tartarato neutro nella quantità di 2 gr. per mezzo kg. di poltiglia e in corrente di ossigeno. L'esperienza fu iniziata contemporaneamente a quella della morfina ed ebbe del pari la durata di un mese.

Fu quindi preparato l'estratto acquoso; sopra la metà venne dosata la chinina col metodo usato per estrarre l'alcaloide dalla corteccia di china. A questo scopo il liquido concentrato a piccolo volume venne trattato con 6 gr. di calce spenta in 35 cc. di acqua; il miscuglio evaporato a secco e seccato nel vuoto fu bollito a ricadere con 150 gr. di cloroformio. Separato il liquido per filtrazione e distillato il cloroformio, si trattò il residuo con 12 cc. di acido solforico diluito 1 a 10; il liquido filtrato venne riconcentrato colle acque di lavaggio al primitivo volume di 12 cc. quindi trattato con ammoniaca fino a saturare quasi completamente l'acidità. Precipitò così il solfato di chinina che, seccato nel vuoto, pesava gr. 0,39. Complessivamente quindi in tutto l'estratto si ebbe una quantità di solfato pari a gr. 0,70 di chinina in confronto dei 2 gr. introdotti.

Da una prova di controllo in cui si fece l'estratto poco dopo eseguita la mescolanza, si ottennero gr. 2,07 di solfato corrispondenti a gr. 1,82 di chinina.

Cinconina. — Anche questa sostanza venne sperimentata allo stata di tartarato neutro, nelle condizioni indicate per la chinina.

Per dosare la cinconina nell'estratto acquoso della poltiglia ne abbiamo reso alcalina una parte con potassa caustica; il liquido alcalino venne ripetutamente estratto con etere e l'etere dibattuto con acido cloridrico diluito. La soluzione cloridrica, evaporata a secco, lasciò gr. 0,20 di cloridrato che corrisponde, nella totalità dell'estratto a gr. 0,80 cioè a gr. 0,70 di cinconina in confronto dei 2 gr. introdotti.

Nella prova di controllo si ebbe una quantità complessiva di cloridrato corrispondente a gr. 1,7 di cinconina.

Caffeina. — Contemporaneamente alle prove cogli altri alcaloidi e nelle stesse condizioni venne sperimentata anche la caffeina allo stato di tartarato neutro.

Per dosarla nell'estratto acquoso della poltiglia, la metà del liquido venne evaporato a piccolo volume, vi si aggiunse magnesia fino a reazione alcalina e si evaporò il miscuglio a secco. Il residuo venne estratto a caldo con cloroformio: per evaporazione del solvente rimasero gr. 0,89 di caffeina corrispondenti a gr. 1,78 in tutto l'estratto acquoso. Dalla prova di controllo se ne ottennero gr. 1,80.

La caffeina dunque, a differenza degli altri alcaloidi precedentemente sperimentati, nella prova in corrente di ossigeno era rimasta inalterata.

Stricnina. — Come gli altri alcaloidi, anche la stricnina venne sperimentata allo stato di tartarato; 2 gr. di stricnina colla quantità voluta di acido tartarico per ottenere il tartarato neutro vennero posti con mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo in contatto con 500 gr. di poltiglia di spinaci ed il miscuglio lasciato per un mese in corrente di ossigeno.

Si preparò quindi l'estratto acquoso nel quale venne dosata la stricnina. A tal fine tutto il liquido venne acidificato con acido solforico, concentrato ed estratto con benzolo; il liquido acquoso fu trattato con un eccesso di magnesia e nuovamente estratto con ben-

zolo. Per evaporazione del solvente rimase la stricnina che, seccata nei vuoto, pesava gr. 1,70.

Nella prova di controllo, eseguita come il solito, procedendo all'estrazione poco tempo dopo che si era fatta la miscela, si ottennero gr. 1,72 di stricnina.

Da questa esperienza è dunque risultato che anche la stricnina, come la caffeina, era rimasta inalterata.

Riassunto e conclusioni.

I risultati ottenuti nella seconda parte di questa Memoria sono riassunti nello specchio seguente:

Sostanza introdotta	Condizioni d'esperienza	Sostanza ritrovata
Saligenina gr. 2.	Sterilizzato.	Saligenina gr. 1,44.
Saligenina gr. 2.	Atmosfera di anidride carbonica.	Saligenina gr. 0,32 – S liretina.
Saligenina gr. 2 (*).	Estratto subito dopo eseguita la mescolanza.	Saliretina, traccie di s genina, gr. 1,76 comple vamente.
Saligenina gr. 2 (*).	Corrente di ossigeno.	Saliretina, traccie di s genina, gr. 1,92 comples vamente.
Acido salicilico gr. 2.	Sterilizzato.	Acido salicilico gr. 1,! (Prova di controllo gr. 1,4
Acido salicilico gr. 2 (*).	Corrente di ossigeno.	Acido salicilico gr. 1,(
Alcool etilico gr. 10.	Corrente di ossigeno.	Alcool etilico gr. 8,88 Acido acetico traccie.
Aldeide acetica gr. 10.	Atmosfera di ossigeno.	Non aumenta l'acidità
Acetone gr. 10.	Atmosfera di ossigeno.	Aldeide formica, aci formico, acido acetico.
Mannite gr. 10.	Corrente di ossigeno.	Mannite gr. 8,35.
Glucosio gr. 10.	Corrente di ossigeno.	Non si ritrova gluco che viene probabilmente sidato a anidride carboni in modo completo.
Glucosio gr. 10.	Atmosfera di anidride carbonica.	Glucosio e una sosta che dà glucosio per idrol complessivamente ci gr. 9.

(*) Le esperienze segnate con asterisco sono state eseguite colle poltiglie di mele ıitre cogli spinaci.

Sostanza introdotta	Condizioni d'esperienza	Sostanza ritrovata
cido tartarico gr. 10.	Corrente di ossigeno.	Acido tartarico e un composto che dà acido tartarico per azione dell'emulsina: in tutto gr. 5.25 di acido tartarico.
cido tartarico gr. 10.	Atmosfera di anidride carbonica.	Acido tartarico e un composto che dà acido tartarico per azione dell'emulsina : in tutto gr. 6,70 di acido tartarico,
licocolla gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Glicocolla gr. 1,92.
lanina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Alanina gr. 1,96.
sparagina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Asparagina gr. 0,55.
sparagina gr. 2.	Atmosfera di anidride carbonica.	Asparagina gr. 1,84.
cido cinnamico gr. 10.	Corrente di ossigeno.	Acido cinnamico e traccie di acido isocinnamico; complessivamente gr. 9,04.
cido cinnamico gr. 20.	Atmosfera di anidride carbonica.	Acido cinnamico gr. 15,80.
Morfina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Morfina gr. 0,62 – Prova di controllo gr. 1,88.
Morfina gr. 2.	Atmosfera di anidride carbonica.	Morfina gr. 1,92.
Chinina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Chinina gr. 0,70 – (Prova di controllo gr. 1,82).
Cinconina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Cinconina gr. 0,70 – (Prova di controllo gr. 1,70).
Caffeina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Caffeina gr. 1,78 – (Prova di controllo gr. 1,80).
tricnina gr. 2.	Corrente di ossigeno.	Stricnina gr. 1,70 – (Prova di controllo gr. 1,72).

Dalle esperienze ora descritte e riassunte nel precedente specchio, risulta dunque anzitutto in base alle prove di confronto in atmosfera di anidride carbonica, che realmente la scomparsa di certe sostanze in atmosfera di ossigeno per mezzo degli enzimi delle foglie di spinaci è dovuta ad un processo di ossidazione.

La saligenina in atmosfera di anidride carbonica si trasforma nella polianidride saliretina e questa trasformazione ha luogo assai più prontamente che con la poltiglia di spinaci, con quella di mele.

L'alcool etilico, come la mannite, non si ossidano sensibilmente come non sono pure autossidabili alla luce.

È rimarchevole che l'aldeide acetica, che del resto è poco autossidabile in atmosfera di ossigeno, non venga alterata neppure in presenza del catalizzatore organico. Questo risultato è tanto più singolare in quanto invece l'acetone, che è autossidabile alla luce, lo è ancora maggiormente per la presenza dell'enzima, che catalizza l'ossidazione ad acido formico ed acetico.

Dei tre acidi amidati impiegati, glicocolla, alanina ed asparagina, solo quest'ultimo viene ossidato, mentre resta inalterato in atmosfera di anidride carbonica.

L'acido cinnamico non si ossida al doppio legame come si sarebbe potuto supporre, ma resta in grandissima parte inalterato; si trasforma solo in minima traccia nell'isomero isocinnamico. È singolare però che questa isomerizzazione non abbia luogo in atmosfera di anidride carbonica.

Degli alcaloidi sperimentati restarono inalterati la caffeina e la stricnina, mentre la morfina, come la chinina e la cinconina vengono ossidate largamente.

Gli enzimi contenuti nelle foglie di spinaci sono peraltro in grado di determinare anche altre reazioni, come la trasformazione della saligenina in saliretina e come accennano le prove fatte coll'acido tartarico e col glucosio, ma, come s'è detto, queste prove devono essere ulteriormente approfondite.

Vogliamo aggiungere infine che l'acido salicilico e la saligenina non si autossidano alla luce e però sarà utile comparare con ulteriori prove l'azione catalizzatrice della luce con quella degli enzimi vegetali nelle ossidazioni.

TERZA PARTE.

Nella Memoria pubblicata l'anno scorso abbiamo detto che alcune sostanze che rimangono inalterate quando vengono tenute a contatto della poltiglia di spinaci in corrente di ossigeno, scompaiono invece in gran parte quando siano inoculate nelle piante viventi. Questo fatto ci risultò per esempio per la piridina e la nicotina. Si poteva ricercare la causa di questa differenza di contegno in un probabile maggior potere ossidante delle piante viventi in confronto delie foglie triturate, ma, trattandosi nel nostro caso di corpi volatili, non era da escludersi che questi alcaloidi venissero eliminati per le foglie.

Per accertare questa supposizione abbiamo eseguito, in condizioni particolari, alcuñe esperienze di inoculazione nel mais colle due sostanze menzionate.

PIRIDINA. — La piridina venne inoculata allo stato di tartarato il 13 giugno in due piante di mais, somministrando complessivamente 1 grammo di sostanza. La parte aerea di una delle piante, che era di piccole dimensioni, venne introdotta in un pallone capovolto un poco inclinato contenente qualche centimetro cubico di soluzione di acido solforico al 0,5 per cento. In un altro pallone, bagnato internamente colla stessa soluzione, venne introdotta una sola foglia dell'altra pianta.

Il 18 giugno le cavità delle piante in cui era stata introdotta la sostanza erano vuotate essendo il tartarato completamente assorbito. Per vedere se la piridina fosse stata eliminata per le foglie, il liquido dei due palloni venne rispettivamente reso alcalino con potassa caustica, distillato col vapore ed il distillato, neutralizzato con acido cloridrico e concentrato, fu trattato con cloruro d'oro. Si ottenne un precipitato, che cristallizzato dall'acido cloridrico diluito si presentava in forma di lunghi aghi e fondeva con decomposizione a 320°. Tale è il punto di fusione dato dagli autori per il cloraurato di piridina.

Per avere qualche ragguaglio sulla quantità di piridina emessa dalle foglie, abbiamo ripetuto l'esperienza il 18 giugno sopra un'altra piccola pianta nella quale vennero inoculati gr. 0,3 di tartarato di

piridina. La parte aerea venne tutta introdotta in un pallone contenente acido solforico diluito, in modo che il liquido non potesse uscire.

Il 23 giugno si tolse il pallone e l'intera pianta colle radici. Il liquido del pallone, trattato come nell'esperienza precedente forni un cloroaurato, riconosciuto per cloroaurato di piridina, che calcinato lasciò gr. 0,0104 di oro, corrispondenti a gr. 0,0041 di piridina. Per dosare la piridina eventualmente rimasta nella pianta, questa venne triturata ed esaurita con acqua; il liquido acquoso, reso alcalino con potassa caustica venne distillato col vapore; il distillato, neutralizzato con acido cloridrico e concentrato, diede con cloruro d'oro un cloroaurato che fu identificato per cloroaurato di piridina e che lasciò per calcinazione gr. 0,0094 di oro, corrispondenti a gr. 0,0037 di piridina. Complessivamente la piridina ritrovata fu perciò gr. 0,0078, pari a gr. 0,042 di tartarato in confronto a gr. 0,3 inoculati.

Queste esperienze hanno dunque dimostrato che la piridina inoculata viene eliminata per le foglie. La prova quantitativa sebbene non sia rigorosa, non potendosi escludere che un poco di piridina sia sfuggita dal pallone, potrebbe fare tuttavia ritenere che una parte venga dalle piante viventi ossidata o altrimenti trasformata.

NICOTINA. — In una piccola pianta di mais vennero inoculatí il 19 maggio gr. 0,3 di tartrato nicotina e, colle modalità precedentemente descritte, la parte aerea fu introdotta in un pallone contenente acido solforico al 0,5 per cento.

Il 29 giugno si tolse il pallone e la pianta. Colla pianta si preparò un estratto acquoso, che venne reso fortemente alcalino con potassa ed estratto ripetutamente con etere. L'etere fu dibattuto con acido cloridrico, la soluzione acida evaporata venne trattata con cloruro d'oro. Si ottenne un precipitato di cloroaurato di nicotina che, seccato, pesava gr. 0,0892 corrispondenti a gr. 0,0288 di nicotina.

Il liquido del pallone venne anch'esso reso alcalino con potassa, estratto con etere, il liquido etereo dibattuto con acido cloridrico e la soluzione acida evaporata e trattata con cloruro d'oro. Si ebbe anche questa volta un precipitato di cloroaurato di nicotina nella quantità di gr. 0,0156 corrispondenti a gr. 0,0050 di nicotina. La quantità totale di nicotina ritrovata fu perciò pari a 0,0338 corrispondenti a gr. 0,0497 di tartarato in confronto dei gr. 0,3 introdotti.

Questa esperienza ha dimostrato, analogamente a quanto risultò per la piridina, che la nicotina inoculata viene eliminata per le foglie. Non si può affermare che tutta la nicotina traspirata sia stata trattenuta dall'acido solforico del pallone; tuttavia, data la forte differenza tra la quantità dell'alcaloide introdotta e quella ritrovata, è da ritenersi possibile che una parte di esso sia stata trasformata dalla pianta.

Ci è grato infine di ricordare in modo speciale l'efficace aiuto che in queste ricerche ci hanno prestato la signorina Dott. Angela Puricelli e la signorina Paolina Cicognari.

Bologna. — Gennaio 1918.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLVIII - VOLUME XLVIII - 1918

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLVIII

PARTE SECONDA

FASCICOLO I e II.

(Pubblicato il 10 ottobre 1918).

FASCICOLO III e IV.

(Pubblicato il 30 novembre 1918).

FASCICOLO V e VI.

(Pubblicato il 31 dicembre 1918).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

I giacimenti dei sali potassici di Dallol (Eritrea).

Nota di M. GIUA.

Da vario tempo è stata richiamata l'attenzione degli studiosi sui giacimenti di cloruro di potassio di Dallol nella Dancalia settentrionale (Eritrea). Il problema della potassa ha interessato le Nazioni dell'Intesa dopo lo scoppio dell'attuale conflagrazione mondiale per la chiusura del mercato tedesco, unico fornitore di sali potassici. Come è noto i giacimenti di fama mondiale di Stassfurt e di Wittelshain (Alsazia) hanno costituito fino a questi ultimi anni una sorgente straordinaria di ricchezza per la Germania. Con lo scoppio della guerra europea anche in Italia si è cercato di utilizzare come sorgente di sali potassici le acque madri delle saline e a questo riguardo si sono fatti, nel campo chimico, studi numerosi e interessati.

Se non che i giacimenti naturali di sali potassici sono ancora così diffusi nelle varie parti della superficie terrestre e possono quindi alimentare tutti i bisogni delle industrie chimiche ed agricole, che tali studi presentano più un interesse teorico e momentaneo, dato lo stato abnorme creato dalla guerra, che pratico.

In Spagna, nella provincia di Barcellona, à stata segnalata recentemente la scoperta di giacimenti di sali potassici; questi sono in vicinanza dei depositi naturali di salgemma di Suria. I principali minerali potassici sono la carnallite e la silvina, ma i giacimenti, che datano dalla fine dell'eocene o dal principio dell'oligocene, sono

molto irregolari. Comunque, scoppiata la guerra europea, l'estrazione della potassa da questi depositi di sali ha subito alternative di varia sorta, il che a contributo a paralizzare lo sfruttamento di tali giacimenti.

Negli Stati Uniti d'America il problema dei sali potassici va acquistando sempre più importanza, per quanto numerosi siano i giacimenti naturali, come le sorgenti dei laghi salati di Nebraska e i depositi salini di altre regioni. Recentemente in America è stata studiata anche l'estrazione della potassa da alcuni minerali, come i feldspati; ma da una statistica fornità per il 1916 dall' « United States Geological Survey » [1] si ricava che su 5.216.314 tonn. di potassa di origine minerale prodotta, circa 4.000.000 di tonn. provengono dai sali naturali, sopra tutto dai laghi salati di Nebraska.

Dopo lo scoppio dall'attuale conflagrazione, in Eritrea sono stati scoperti importanti giacimenti di sali potassici che potranno costituire anche nell'avvenire, per la nostra Nazione, una sorgente notevole di ricchezza. In una intervista recente [2], S. E. il Ministro delle Colonie on. Colosimo, ha chiaramente riconosciuta l'importanza di tali giacimenti, dicendo: « Si è per la circostanza largamente intensificato lo sfruttamento delle miniere di potassa di Dallol, nella Dancalia settentrionale, e ingenti partite di questo minerale sono state esportate non solo in Italia, ma anche in Francia, in Inghilterra e perfino nel Giappone. A guerra finita il cloruro di potassio, che in quantità rilevantissima continuerà a esportarsi dall'Eritrea, troverà certo larga utilizzazione come materia fertilizzante per le pratiche agricole ».

Qualche mese fa ho avuto occasione di analizzare un grande numero di campioni di minerali salini provenienti dai giacimenti di Dallol, minerali fornitimi dal sig. D. Maggiora, che ha studiato *in sito,* lungamente, l'importanza industriale delle miniere di Dallol. Avendo avuto la necessaria autorizzazione rendo conto pubblicamente delle analisi da me fatte su molti campioni di sali di potassio e di sodio delle miniere di Dallol; in questa prima Nota riassumo

[1] Cfr. Boll. mensile di Inform. agrarie dell'Ist. Intern. di Agricoltura, 1917, n. 6.

[2] « Tribuna » di Roma del 20 gennaio 1918.

i risultati da me ottenuti nello studio della composizione chimica dei minerali salini più importanti (vedi tabelle 1 e 2).

Circa l'analisi di questi minerali ho seguito le norme indicate dal Villavecchia nel suo recente *Trattato di Chimica analitica applicata* (¹); in realtà le determinazioni eseguite hanno un carattere eminentemente pratico, e però il mio compito per ora è stato limitato alla determinazione quantitativa dei sali solubili in acqua; riguardo all'analisi del residuo insolubile, che in alcuni campioni raggiunge un valore notevole, mi sono fermato a saggi orientativi. I campioni salini di cui è stato riportato il quadro analitico presentano tutti, salvo qualche lieve eccezione, una grande omogeneità nella composizione della parte insolubile in acqua. Detto residuo è formato per più del 90 °/₀ di ossido idrato di ferro con tracce di solfo (libero), di ossido di alluminio, e di silice. La determinazione del potassio è stata eseguita col metodo ordinario all'acido perclorico.

(¹) Vol. I, pag. 165, 178 e segg. 1916. Hoepli, Milano.

TABELLA 1.

Num. del campione	Cloruro di potassio	Cloruro di sodio	Cloruro di magnesio	Solfato di magnesio	Solfato di calcio	Umidità	Parte insolubile in acqua
1	72.53	25.20	0.75	0.30	0.27	0.20	0.05
2	98.60	0.50	0.20	0.20	0.15	0.18	0.03
3	97.75	1.20	0.15	0.20	0.30	0.12	0.06
4	90.10	1.20	0.42	—	0.17	0.28	7.41
5	44.50	53.20	0.18	—	0.09	0.15	1.48
6	97.50	0.80	0.17	0.20	0.40	0.50	0.08
7	23.00	74.10	0.15	—	0.06	0.22	1.93
8	53.53	38.60	2.04	0.60	2.15	0.35	1.75
9	82.86	14.70	0.40	0.25	0.26	0.70	0.20
10	97.50	—	0.06	—	0.05	0.38	1.80
11	41.20	48.35	0.21	2.01	—	0.14	7.60
12	92.35	—	—	—	—	0.45	7.00
13	72.10	24.30	0.09	—	0.05	0.17	2.87
14	94.45	1.02	0.14	0.09	0.04	0.08	4.15
15	97.10	0.50	0.35	—	0.12	0.40	11.00

TABELLA 2.

Num. del campione	Cloruro di sodio	Cloruro di potassio	Cloruro di magnesio	Solfato di magnesio	Solfato di calcio	Solfato di sodio	Umidità	Parte insolubile in acqua
16	96.03	—	0.70	1.40	0.12	—	0.20	1.14
17	76.10	1.45	0.40	0.18	0.20	—	0.28	20.64
18	87.62	1.05	0.30	0.45	0.10	—	0.25	9.25
19	97.92	—	0.32	0.07	0.23	—	0.30	0.18
20	97.81	—	0.24	—	0.16	1.05	0.21	0.02
21	94.20	0.60	1.02	0.27	0.12	—	0.23	3.10
22	98.34	—	0.41	0.20	0.09	—	0.22	0.03
23	96.30	—	0.41	—	0.13	2.53	0.32	0.04
24	98.35	—	0.20	0.50	0.32	—	0.20	0.14
25	61.03	1.96	0.35	—	1.02	—	0.46	34.49
26	88.00	0.70	0.15	—	0.96	2.25	0.38	7.00
27	51.45	—	0.21	—	0.75	0.35	0.42	46.65
28	63.00	—	0.35	—	0.52	0.34	0.37	34.96
29	62.50	2.00	0.30	—	0.40	—	0.45	34.00
30	54.00	—	0.20	—	0.63	0.25	0.39	43.08
31	59.97	—	0.34	—	1.22	0.30	0.41	37.19
32	6.00	—	0.30	.	1.10	0.70	0.45	80.97

Importanza dei salini potassici della miniera di Dallol.

Qualunque riserva di sali potassici costituisce una fonte di ricchezza, ma l'importanza della Miniera di Dallol ([1]) risalta subito quando, in base ai dati analitici dianzi riportati, si confrontino i giacimenti di sali potassici oggi conosciuti e sfruttati industrialmente.

Anzitutto è bene porre in rilievo come questi forti giacimenti di sali potassici derivino dal mare che, insieme al Mar Morto, risulta più ricco di sali potassici ossia dal Mar Rosso. Nella tabella seguente si riportano alcuni dati sulle acque dei mari più importanti:

Mari	Parti di cloruro di potassio in un milione di parti d'acqua
Adriatico (Laguna veneta)	833
Baia di Leghorn	1111
Mediterraneo	555
Mar Rosso	2880

Come si è detto i principali giacimenti di sali potassici oltre a quelli di Stassfurt sono quelli di Wittelshain, di Santander (Spagna) e di Tarapan (Kili). Per la loro importanza i giacimenti di Dallol possono solo confrontarsi con quelli di Stassfurt. Non è quindi inutile fare prima una breve descrizione di questi giacimenti.

Salini della ricchezza di quelli della Miniera di Dallol si ottengono a Stassfurt dopo una lunga escavazione; tanto che per avere sali potassici del contenuto in cloruro intorno al 98-99 % occorre lavorare convenientemente i minerali misti qui sotto accennati. I depositi naturali di sali potassici occupano un enorme bacino della Germania del Nord; oltre Stassfurt si trovano sali potassici anche a Speremberg presso Berlino e a Segerberg presso Lubeck. Tali giacimenti sono profondi e appunto in profondità si distinguono le seguenti regioni:

1° Regione di anidrite o rock-salt; detto cosi dal solfato di calcio anidro che divide il rock-salt in due strati.

([1]) M. G. Levi (*Atti del Comitato per le industrie chimiche*. 1917 pag. 61) ha accennato all'importanza dei giacimenti salini di Dallol.

2° Regione della polihalite; il rock-salt è mescolato con polihalite e vi è presente cloruro di magnesio insieme a piccole quantità di solfo e sostanze bituminose.

3° Regione della kieserite; presenta molto solfato di magnesio. La miscela ha la composizione seguente: 65 % rock-salt, 17 % kieserite, 13 % carnallite, 3 % bischofite e 2 % anidrite.

4° Regione della carnallite (sali di Stassfurt più notevoli). Contiene il 25 % di rock-salt, 16 % di kieserite e 4 % di cloruro di magnesio, bromuro di magnesio, boracite e ossido di ferro. In alcune parti però per l'azione dell'acqua è stato asportato quasi tutto il cloruro di magnesio e si ha una miscela contenente il 20 % di cloruro di potassio (silvina pura) con 30-40 % di rock salt ed eguale quantità di kieserite ed altre impurezze.

Secondo un grande chimico e geologo, il Bischof, la vera composizione dei depositi di Stassfurt è la seguente:

Rock-salt	85,1 %
Anidrite	3,7 »
Polihalite	0,8 »
Kieserite	3,3 »
Carnallite	6,2 »
Cloruro di magnesio	0,9 »

Nella miniera di Dallol i minerali potassici affiorano invece alla superficie terrestre e per quanto localizzati in alcuni punti della intiera regione salina costituiscono depositi enormi e ricchissimi. Lo studio geologico di questo immenso bacino salino dell'Eritrea renderà naturalmente grande utilità circa un razionale sfruttamento, anche dal punto di vista chimico. La purezza dei minerali nativi analizzati indica non più una formazione stratigrafica dei depositi salini stessi, bensì una separazione netta fra i singoli minerali che costituiscono i giacimenti cennati. Ma un altro fatto è da notare: dei salini sia potassici che sodici analizzati solo pochi contengono tracce di bromuro e tutti indicano un basso contenuto in cloruro di magnesio. Orbene, i sali a base di magnesio sono anch'essi localiz-

(1) **Martin, Smith e Milson: The Salt and Alkali Industry. Potassium Salts and the Stassfurt Industry, pag. 83. London, 1916.**

zati. Esistono a Dallol alcune sorgenti termali (temperatura uguale a circa 80°-90°) che contengono molto cloruro di magnesio; dette acque sono soluzioni sature, alla temperatura indicata, del sale di magnesio. Alla temperatura ordinaria queste acque si rapprendono in una massa solida, colorata in giallo per la presenza di tracce di ossido di ferro.

Acque sature di cloruro di magnesio alla temperatura ordinaria (40° circa) esistono pure a Dallol, esse contengono quantità notevoli di bromo.

In una prossima nota spero di poter riferire sulla composizione chimica di queste acque, come pure di molti altri minerali contenenti molto solfato di calcio, ciò che varrà a porre maggiormente in luce la natura dei giacimenti salini di Dallol.

Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.

Nota VII. di M. GIUA.

Sulla formazione dei nitro-idrazo-composti.

Lo studio del comportamento dei nitro-composti aromatici verso alcuni reagenti chimici ha un doppio interesse, teorico e pratico; pratico, in quanto l'uso dei nitro-composti aromatici ha acquistato ed acquista sempre più importanza nello sviluppo della tecnologia chimica moderna; teorico, dappoichè in base ad una conoscenza completa del dinamismo degli atomi e dei gruppi atomici che sostituiscono gli atomi di idrogeno dell'ipotetico nucleo esagonale del benzene, che si dovrà giungere a chiarire l'assetto molecolare delle sostanze aromatiche.

In una memoria recente l'Holleman [1] ha accennato alla difficoltà del problema relativo alla entrata dei gruppi sostituenti nel-

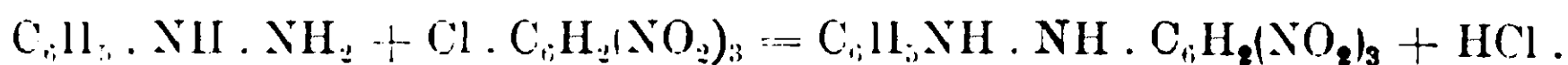
[1] Rec. Pay-Bas., 35, 1 (1915).

l'anello benzenico; invero occorrono ricerche lunghe e sistematiche prima di giungere ad una generalizzazione che non sia di natura puramente empirica. Nel corso di queste mie ricerche sui nitrocomposti aromatici ho avuto modo di definire la natura di alcune sostituzioni che avvengono in essi ed ho posto in rilievo due regole di sostituzione, quella di Laubenheimer e di Koerner [1]. Ma queste regole hanno finora un carattere empirico, chè non riescono ad essere inquadrate nella comune concezione kekuleiana, la sola che finora ha avuto valore teoretico ed euristico.

La preparazione del nitroderivati dell'idrazobenzene e dei suoi omologhi non è possibile per nitrazione diretta. L'unico metodo fin'ora conosciuto è quello di E. Fischer [2] che consiste nel fare agire la fenilidrazina sui cloro-nitro-derivati del benzene che contengono l'atomo alogenico mobile per l'influenza *orto-para* dei gruppi nitrici già presenti nella molecola.

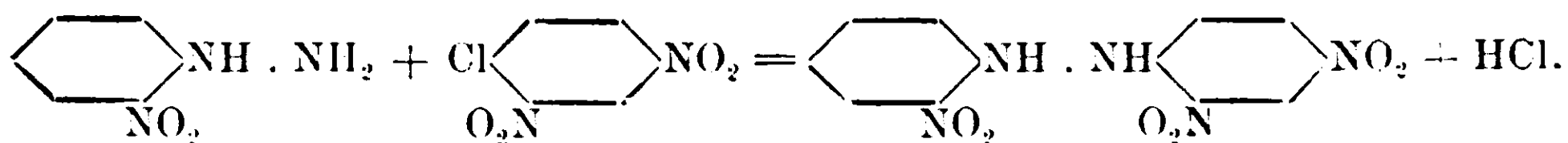
Questo metodo che è stato in seguito generalizzato non solo a diversi alogeno-nitro-benzeni, bensì a derivati della fenilidrazina [3] è molto importante; la sua formazione rientra nella regola di sostituzione di Koerner da me altrove chiarita.

E. Fischer ha fatto reagire con la fenilidrazione il cloruro di picrile: avviene la seguente reazione:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + Cl . C_6H_2(NO_2)_3 = C_6H_5NH . NH . C_6H_2(NO_2)_3 + HCl .$$

È da ricordare che il comportamento così caratteristico del cloruro di picrile, ossia la facile reattività dell'atomo di cloro è stata osservata per la prima volta da Pisani [4]. A. Werner [5] ha studiato in seguito questa reazione di Fischer con i nitro-derivati della feni-

(1) Gazz. Chim. Ital., *45*, I, 345, 352 (1915).
(2) Ann. *190*, 131 (1878); *253*, 2 (1889).
(3) Willgerodt e Collabor.: Journ. prakt. Ch. (2) *37*, 345.454 (1888); *40*, 264 (1889); *43*, 177 (1891); *44*, 67 (1891).
(4) Ann. *92*, 326 (1854).
(5) Ber. *32*, 3257 (1899).

lidrazina. Così l'*o*-nitrofenilidrazina reagisce coll' 1, 2, 4 cloro-binitrobenzene formando il 2, 4', 4', trinitroidrazobenzene, secondo lo schema seguente:

$$C_6H_4(NO_2)NH.NH_2 + Cl\,C_6H_3(NO_2)_2 = C_6H_4(NO_2)NH.NH\,C_6H_3(NO_2)_2 + HCl.$$

Il comportamento dei nitro-composti aromatici verso la fenilidrazina è stato studiato da vari sperimentatori, ma le conoscenze che possediamo vertono sopratutto sui polinitro-composti che hanno i gruppi nitrici in posizione *meta* fra loro.

Per tal modo è stato ben chiarito il fatto che la fenilidrazina agisce come riducente, per cui è possibile passare rapidamente dal gruppo nitrico a quello amidico [1].

Poco è conosciuto sul comportamento della fenilidrazina verso i nitro-composti aromatici con un gruppo nitrico mobile. Sommer [2], studiando l'azione della fenilidrazina sulla trinitrotolil-metil-nitramina e sulla trinitro-metil-p-toluidina ha ottenuto derivati dell'idrazobenzene. Con i polinitrocomposti aromatici contenenti un gruppo nitrico labile la fenilidrazina, a freddo, non agisce da riducente, bensì esercita un'azione sostituente.

Questo comportamento della fenilidrazina, come vedremo in seguito, ha un carattere generale e costituisce un metodo elegante per la preparazione dei nitro-idrazo-composti.

Io ho fatto agire la fenilidrazina sopra il β e il γ-trinitrotoluene, sopra l'acido 1, 2, 4, 5 trinitrobenzoico e il suo etere metilico: composti questi che contengono un gruppo nitrico mobile, come ho messo in evidenza in altri miei lavori. La formazione degli idrazocomposti ha luogo facilmente in soluzione alcoolica alla temperatura ordinaria: la fenilidrazina produce immediatamente nella soluzione alcoolica del nitro-composto una intensa colorazione rosso oscura, mentre si ha un notevole sviluppo di calore e contemporaneamente di gas; dopo alcuni minuti si precipita il prodotto della reazione cristallino colorato in giallo-arancio.

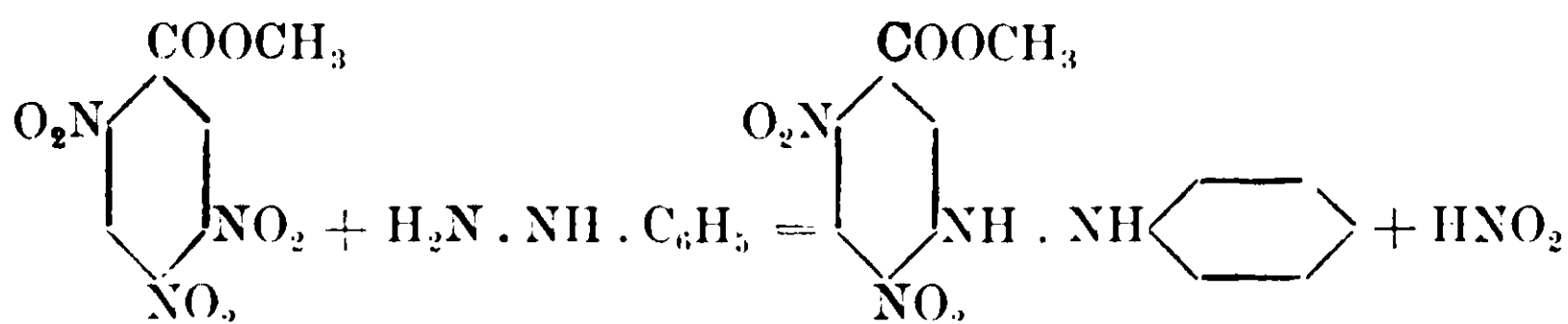
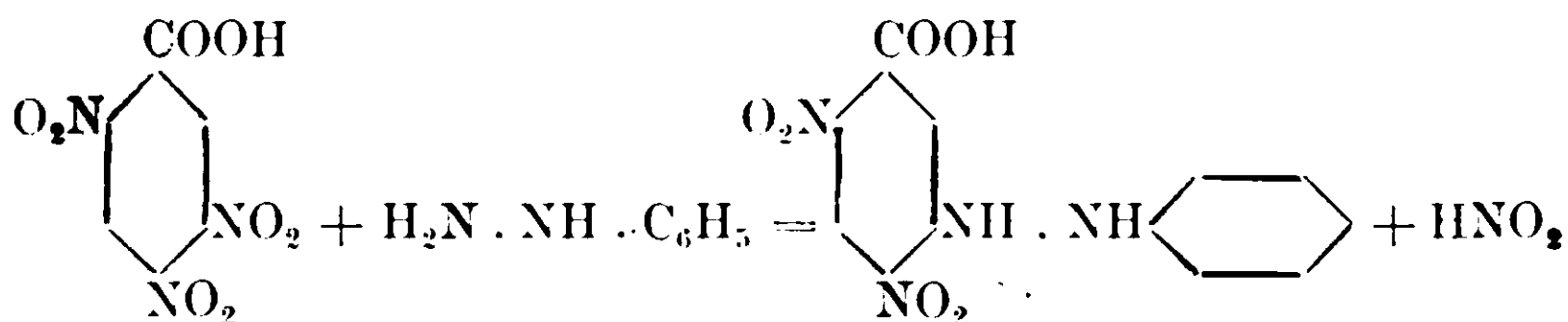
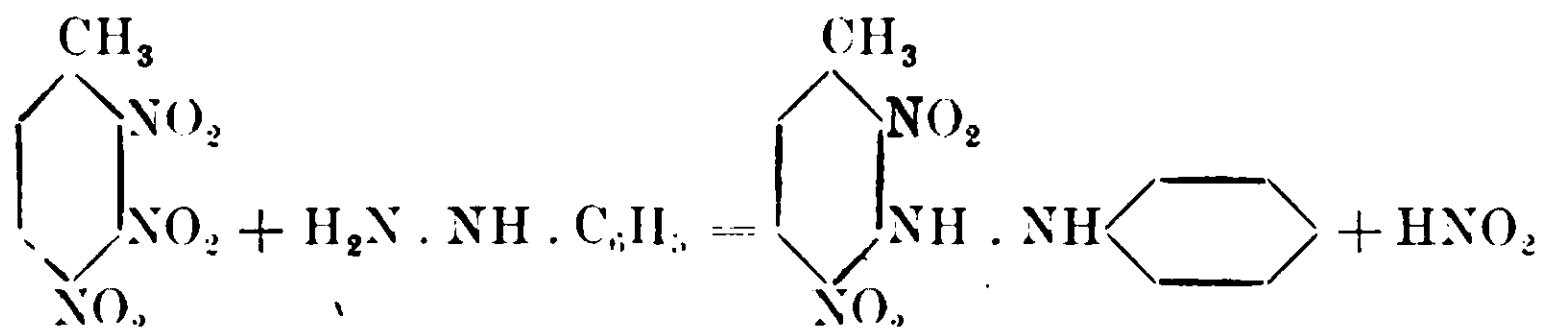
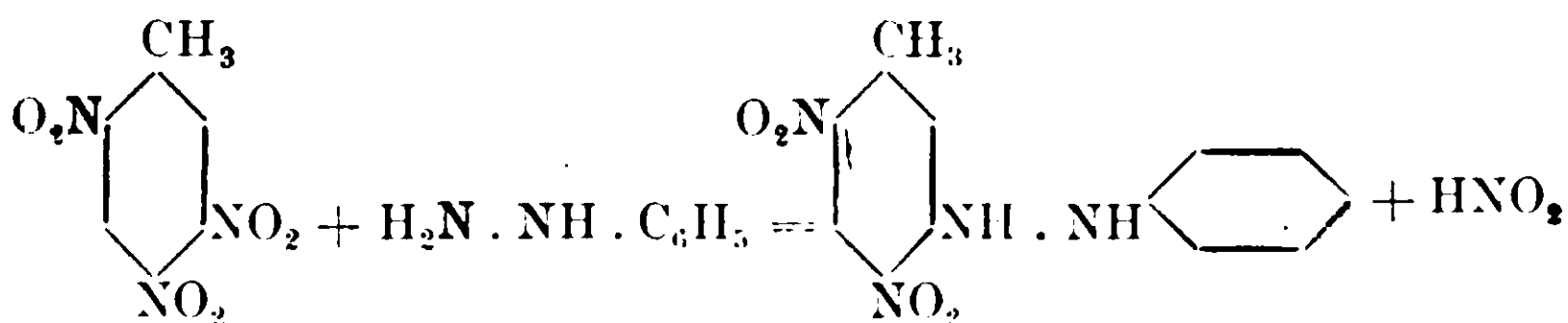
[1] Cfr. V. Meyer e P. Jacobson: Lehrb. der Org. Ch. *2*, I, pag. 307.
[2] Journ. prakt. Ch., *67*, 513 (1903).

I composti da me ottenuti sono i seguenti:

CH_3 / O_2N / NO_2 / NO_2 $+ H_2N \, . \, NH \, . \, C_6H_5 =$ CH_3 / O_2N / $NH \, . \, NH$ C_6H_5 / NO_2 $+ HNO_2$

CH_3 / NO_2 / NO_2 / NO_2 $+ H_2N \, . \, NH \, . \, C_6H_5 =$ CH_3 / NO_2 / $NH \, . \, NH$ C_6H_5 / NO_2 $+ HNO_2$

$COOH$ / O_2N / NO_2 / NO_2 $+ H_2N \, . \, NH \, . \, C_6H_5 =$ $COOH$ / O_2N / $NH \, . \, NH$ C_6H_5 / NO_2 $+ HNO_2$

$COOCH_3$ / O_2N / NO_2 / NO_2 $+ H_2N \, . \, NH \, . \, C_6H_5 =$ $COOCH_3$ / O_2N / $NH \, . \, NH$ C_6H_5 / NO_2 $+ HNO_2$

L'acido nitroso che si forma nella reazione agisce sopra l'eccesso della fenilidrazina dando luogo ad un processo di decomposizione, con eliminazione di azoto secondo l'equazione seguente:

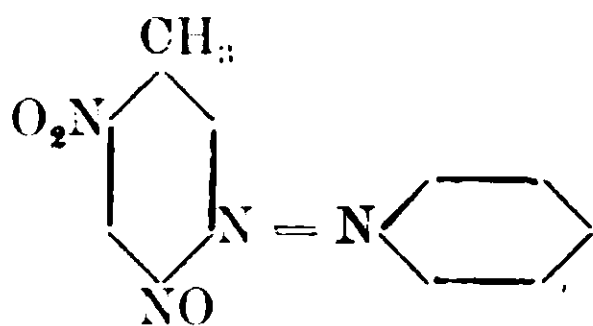
$$3\, C_6H_5 \, . \, NH \, . \, NH_2 + 2\, HO \, . \, NO = 4\, H_2O + 4\, N_2 + 3\, C_6H_6 \, .$$

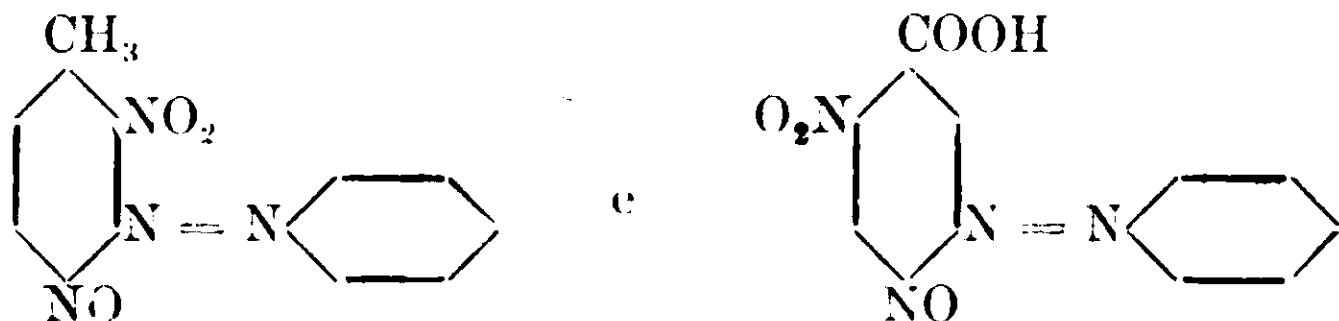
Questa reazione è stata notata anche da Sommer nel lavoro già citato.

I nitroidrazocomposti della natura di quelli da me ottenuti, che hanno cioè un gruppo nitrico in posizione *orto* al gruppo idrazinico secondario, perdono facilmente (come è noto) gli elementi dell'acqua dando luogo alla formazione di nitroso-azocomposti o « azimidossidi » ([1]).

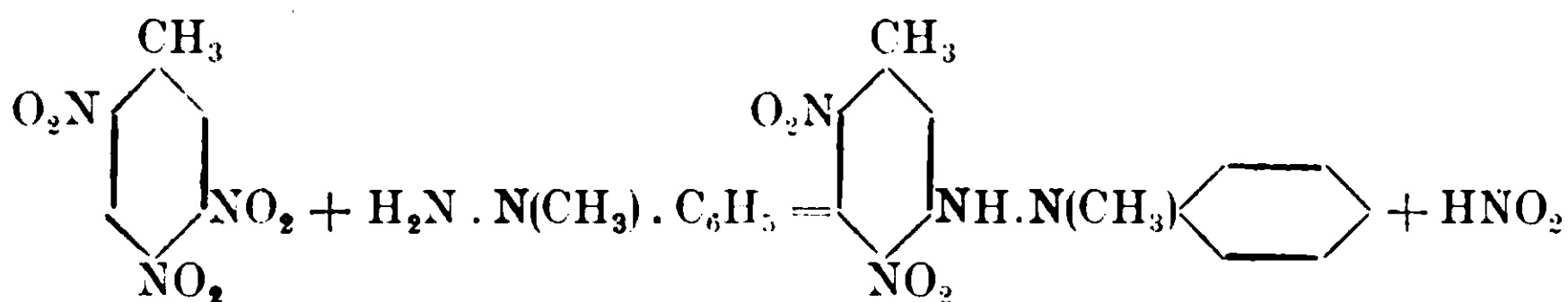
([1]) Cfr. E. Bamberger e R. Hübner: Ber. *36*, 3822 (1903).

Così il 2, 4-binitro-4-metil-idrazo-benzene si trasforma facilmente per l'azione dell'acido cloridrico gassoso in soluzione alcolica nel nitro-composto seguente:

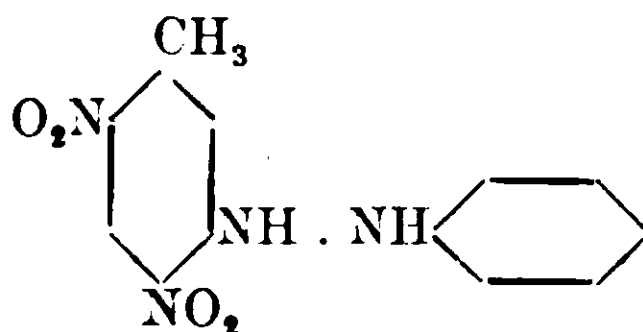
CH_3
O_2N
$N = N$
NO

e analogamente si comporta il 2, 6-binitro-5-metil-idrazo-benzene e il 2, 4-binitro-5-carbossi-idrazo-benzene; essi danno facilmente origine ai composti:

CH_3 NO_2 $N = N$ NO e $COOH$ O_2N $N = N$ NO

L'azione della fenilidrazina sull'acido 1, 3, 4, 6-trinitrobenzoico è caratteristica; data la presenza d'un gruppo carbossile era da aspettarsi la formazione del fenil-idrazide o del rispettivo sale trinitrobenzoico della fenilidrazina.

Invero l'acido trinitrobenzoico simmetrico dà luogo alla formazione del sale predetto, sostanza bianca pochissimo salubile in alcool, che fonde a 145° decomponendosi. Per il primo acido trinitro-benzoico la reazione, come ho detto, segue una via diversa, iniziandosi subito coll'attacco della fenilidrazina al gruppo nitrico labile: quest'azione è così rapida che dopo pochi istanti si ottiene il prodotto della reazione sotto forma d'una massa solida gialla. Dato questo notevole comportamento della fenilidrazina verso i nitro-composti contenenti un gruppo nitrico mobile ho creduto di estendere le mie ricerche anche a derivati della fenilidrazina con gruppi sostituenti legati all'azoto idrazinico. Ho così fatto agire la fenil-metilidrazina asimmetrica sopra il trinitro-toluene 1, 3, 4, 6, ed ho constatato che anche con questa sostanza ha luogo una rapida azione sostituente con eliminazione di acido nitroso e conseguente formazione di azoto. Avviene quindi la seguente reazione generale:

$$\underset{NO_2}{\overset{CH_3}{O_2N\langle\;\rangle NO_2}} + H_2N\,.\,N(CH_3)\,.\,C_6H_5 = \underset{NO_2}{\overset{CH_3}{O_2N\langle\;\rangle NH.N(CH_3)\langle\;\rangle}} + HNO_2$$

Questo idrazo-composto sostituito è molto interessante, data la sua costituzione chimica; il suo comportamento rispetto all'acido cloridrico gassoso, in soluzione alcoolica, è diverso dagli altri composti fin qui cennati. Su questo composto, come su altri simili, mi fermerò in una prossima nota.

2-4-binitro, 5-metil-idrazo-benzene.

$$\underset{NO_2}{\overset{CH_3}{O_2N\langle\;\rangle NH\,.\,NH\langle\;\rangle}}$$

Gr. 2,27 di trinitrotoluene γ si sospendono in 10 cc. di alcool metilico e si trattano con gr. 1.04 di tenilidrazina; si ottiene subito una intensa colorazione rosso oscura mentre si ha uno sviluppo graduale di calore. Dopo pochi minuti la soluzione entra in ebollizione mentre si nota uno sviluppo gassoso e rapidamente si separano cristalli colorati in rosso aranciato.

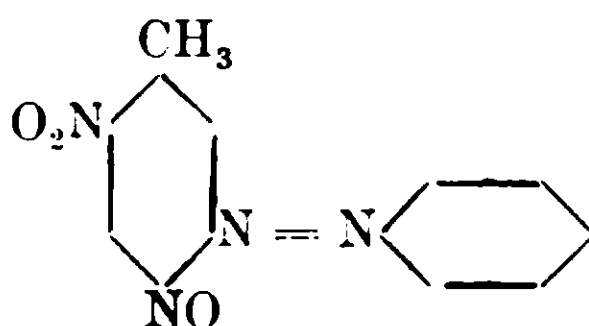
Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool etilico in lamelle giallo rossastre che fondono a 155° con sviluppo gassoso.

Gr. 0,1228 di sostanza dettero cc. 21 di N (t = 19° H = 754 mm.).

Per $C_{13}H_{12}O_4N_4$ (288) N % trovato: 19.61; calcolato: 19,45.

La sostanza è solubile in alcool, acetone, benzene, cloroformio; poco solubile a caldo in etere di petrolio.

2-oitroso, 4-nitro, 5-metil-azobenzene.

$$\underset{NO}{\overset{CH_3}{O_2N\langle\;\rangle N = N\langle\;\rangle}}$$

Questo composto si ottiene facilmente tacendo gorgogliare acido cloridrico gassoso in una soluzione alcoolica del binitro-metil-idrazobenzene ora descritto. Per l'azione dell'acido cloridrico la soluzione alcoolica si colora intensamente in rosso carminio; dopo alcuni minuti si precipita una sostanza che lavata con alcool freddo si presenta in lamelle colorate in giallo dorato che fondono dopo cristallizzazione da alcool a 120°-121°.

Una determinazione di azoto col metodo di Kjeldahl [1] ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,4260 di sostanza: cc. 12,4 di H_2SO_4 N $^1/_2$.

Per $C_{13}H_{10}O_3N_4$ (270) N $^0/_0$ trovato: 20,41; calcolato: 20,70.

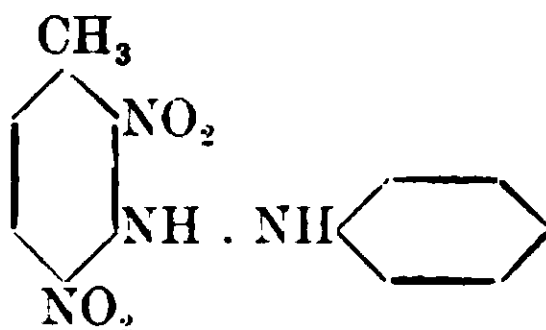
La sostanza è solubile in alcool, etere, acetone, cloroformio: poco solubile in etere di petrolio.

2-6 binitro, 5-metil-idrazobenzene.

CH_3

NO_2

NH . NH

NO_2

Il trinitro-toluene β seagisce facilmente con la fenilidrazina in soluzione alcoolica. Questo idrazo-composto si ottiene come il precedente trattando la fenilidrazina col trinitrotoluene sospeso in alcool etilico assoluto. Per l'aggiunta della base si ha una intensa colorazione rossa, mentre si svolge del calore e il nitrotoluene passa lentamente in soluzione. Dopo circa 10 minuti si depositano cristalli colorati in rosso. Per cristallizzazione dell'alcool etilico si separano grossi prismi che fondono a 137° con sviluppo gassoso. La sostanza evapora nel tubicino e solidifica in aghetti giallo chiari.

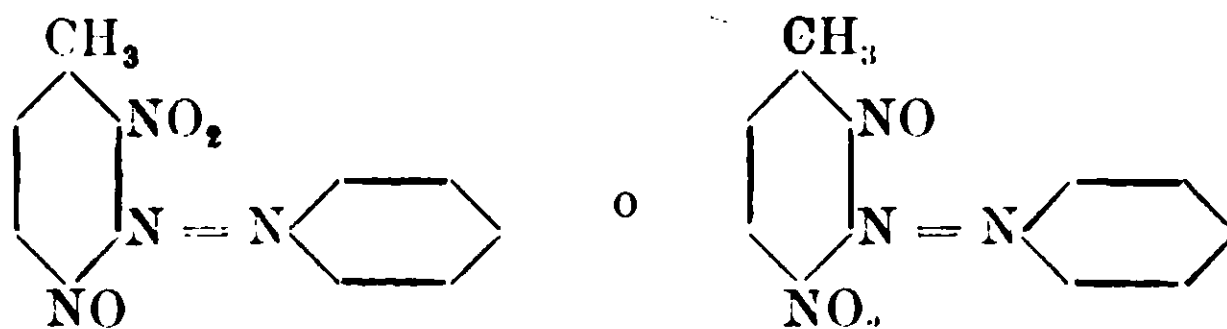
[1] Date le difficoltà, nel momento presente, di avere una forte corrente di gas, dove è stato possibile ho proceduto alla determinazione di azoto col metodo Kjeldahl, modificato da Williams (cfr. Post-Neumann: Traité de Chimie anal. ind., vol. III, parte I pag. 393) che da ottimi risultati con tutti i nitroderivati aromatici, come ho potuto constatare per il trinitrotoluene simmetrico e lo stesso acido picrico. L'ossidazione della sostanza è stata favorita con l'aggiunta di 2 goccie di soluzione al 10 $^0/_0$ di cloruro platinico.

Gr. 0,1672 di sostanza: cc. 28.1 di N (T = 15°, H = 740 mm.).

Per $C_{13}H_{12}O_4N_4$ (288) N % trovato: 19,22; calcolato: 19,45.

La sostanza è solubile in alcool, etere, benzene e cloroformio; pochissimo solubile in etere di petrolio.

Metil - nitro - nitroso - azobenzene.

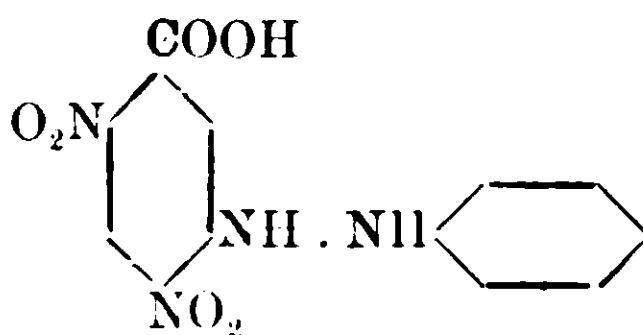
CH_3 / NO_2 / N = N-C_6H_5 / NO   o CH_3 / NO / N = N-C_6H_5 / NO_2

Sciogliendo il metil-binitro-idrazobenzene ottenuto per l'azione della fenilidrazina sopra il β-trinitrotoluene, nell'alcool etilico assoluto e facendovi gorgogliare una forte corrente di acido cloridrico gassoso si separa subito un composto giallo, il quale cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti che fondono a 154° in un olio giallo chiaro.

Gr. 0,1436 di sostanza: cc. 25,5 di N (T = 18°, H = 760 mm.).

Per $C_{13}H_{10}O_3N_4$ (270) N % trovato: 20,64; calcolato: 20,70.

La sostanza è solubile in alcool, etere, cloroformio e benzene; poco in etere di petrolio.

Acido 2-4-binitro-5-carbossi-idrazobenzene.

COOH / O_2N / NH . NH-C_6H_5 / NO_2

Gr. 5 di acido trinitrobenzoico 1, 2, 4, 5 disciolti in cc. 20 di alcool etilico si trattano con gr. 6 di fenilidrazina; si ha subito una intensa colorazione rosso oscura mentre si nota un aumento di temperatura. Dopo poco tempo precipita una sostanza gialla; si riscalda a bagnomaria per circa mezz'ora in modo che il precipitato si disciolga e quindi si lascia raffreddare lentamente. Dopo un poco si deposita una massa colorata in giallo rossastro che cristallizza dall'acqua in aghetti gialli che fondono a 135° con decomposizione. Resta indi-

sciolta una sostanza brunastra che fonde sotto 100°, ma che non ho studiato ulteriormente.

Gr. 0,1183 di sostanza: cc. 18,2 di N (T = 16°, H = 752 mm.).

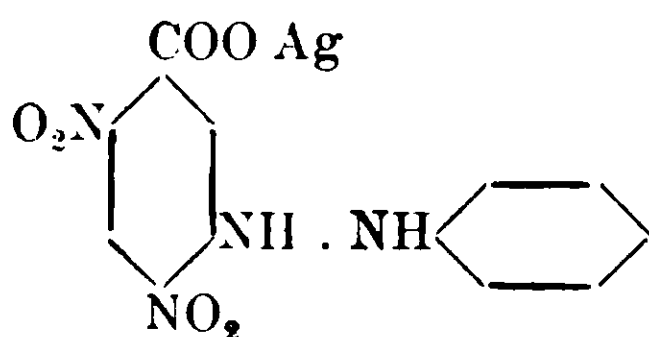
Per $C_{13}H_{10}O_6N_4$ (318) N % trovato: 17,98; calcolato: 17,60.

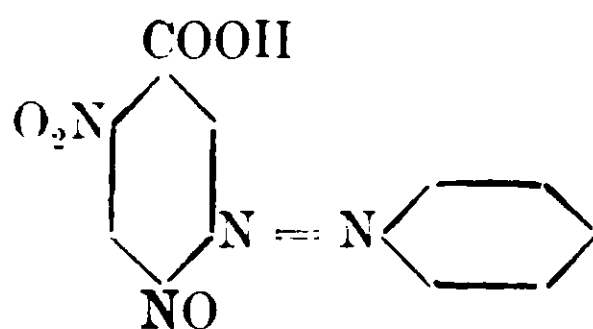
La sostanza è solubile in alcool, acetone e in acqua a caldo; pochissimo solubile in etere di petrolio.

Sale d'argento. — Per l'aggiunta di nitrato d'argento alla soluzione acquosa dell'acido binitro-carbossi-idrazobenzene si ottiene un precipitato fioccoso che imbrunisce rapidamente. All'analisi questo sale mostra un contenuto maggiore di argento di quello che non corrisponda alla formula:

COO Ag

O_2N — NH . NH — C_6H_5

NO_2

per cui non si ottiene praticamente un composto puro. La soluzione ammoniacale del nitrato d'argento viene ridotta rapidamente da questo acido.

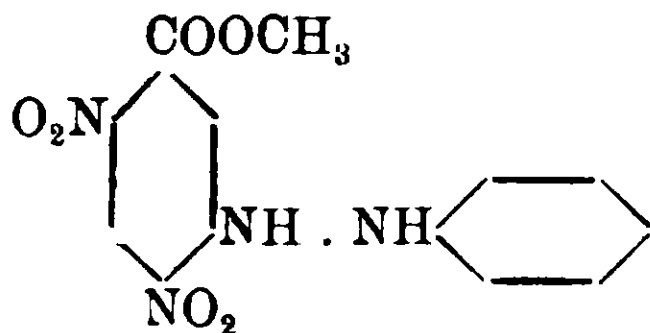
Acido 2-nitroso-4-nitro-5-carbossi-azobenzeae.

Si ottiene dall'acido precedente disciolto in alcool metilico per l'azione dell'acido cloridrico gassoso; per raffreddamento si precipita una massa cristallina gialla. Dall'alcool cristallizza in aghetti giallo dorati che fondono a 244° con decomposizione.

Gr. 0,1603 di sostanza: cc. 26,5 di N. (t = 15°, H = 748 mm.).

Per $C_{13}H_8O_5N_4$ (300) N % trovato: 19,15; calcolato: 18,66.

La sostanza è solubile in alcool, etere, cloroformio, acetone e benzene; pochissimo solubile in etere di petrolio.

Etere metilico dell'acido 2-4-bioitro 5-carbometossi-idrazobeozene.

$$
\begin{array}{c}
COOCH_3 \\
O_2N \quad \quad \quad \\
\quad \quad NH\,.\,NH\langle C_6H_5 \rangle \\
NO_2
\end{array}
$$

Gr. 1,75 di etere metilico dell'acido 1-3-4-6-trinitro-benzoico disciolti in 5 cc. di alcool si trattano con gr. 1,5 di fenilidrazina; si ottiene subito una intensa colorazione rossa e dopo poco si ha la separazione d'una massa cristallina colorata in rosso aranciato, la quale purificata dall'alcool fonde a 177°-178°. Cristallizza in lamelle lucenti. Dall'alcool metilico assoluto contenente alquanto benzene oltre a questa sostanza, si ottengono cristalli prismatici colorati in giallo chiaro che fondono a 147° in un liquido giallo rosso, che comincia a svolgere gas solamente alla temperatura di 175°-178°. Si tratta evidentemente di una forma isomera che spesso si presenta nei nitro-idrazo-composti [1].

Gr. 0,6850 di sostanza: cc. 16,8 di soluzione N $^1/_2$ di H_2SO_4.

Per $C_{14}\,H_{12}\,O_6\,N_4$ (332) N $^0/_0$ trovato: 17,18: calcolato: 16,90.

La sostanza è solubile in alcool, etere, acetone, benzene e cloroformio; poco in etere di petrolio.

Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

[1] Willgerodt e Böhm: Journ. prakt. Chem., *43*, 482 (1891).

La ricerca dell'acidità nelle polveri senza fumo.

Nota di A. ANGELI.

Nell'esame delle polveri senza fumo, a base di eteri nitrici della cellulosa e della glicerina, oltre alle determinazioni che si riferiscono ai caratteri ed alla composizione dei singoli costituenti, vengono eseguiti come è noto anche i cosidetti « saggi di stabilità », i quali servono a fornire un criterio approssimato sullo stato di conservazione dell'esplosivo.

Questi saggi di stabilità sono per lo più fondati sul comportamento che presenta l'esplosivo quando venga sottoposto all'azione del calore; per tal modo si sviluppano vapori nitrosi che si riconoscono dal colore giallo-rossastro caratteristico, oppure che vengono rivelati dai soliti reattivi od anche dalla loro proprietà di arrossare la carta di tornasole. Per la determinazione quantitativa i vapori vengono ossidati ad acido nitrico, ovvero ridotti per trasformarli in azoto; in altri casi si determina l'aumento di pressione che si verifica quando l'esplosivo vien riscaldato in recipiente chiuso, ovvero anche la perdita di peso che subisce l'esplosivo stesso.

Oppure si tien conto dell'innalzamento di temperatura che si manifesta nella massa dell'esplosivo quando esso si mantenga, per un certo tempo, in un bagno a temperatura costante ed in recipienti poco conduttori del calore (vasi a doppie pareti fra le quali sia stato posta farina fossile od in cui sia stato praticato il vuoto). Questo metodo è stato proposto da Ph. Hess (1) ed al pari dei precedenti trova applicazione nella pratica. Evidentemente la temperatura elevata, cui viene sottoposto l'esplosivo, ha principalmente lo scopo di accelerare i processi di decomposizione che si possono essere iniziati nella sua massa; sopra questo aumento di velocità hanno influenza anche l'umidità e la luce.

Affinchè i risultati siano fra di loro comparabili, tutti questi metodi devono venire eseguiti seguendo norme ben determinate e,

(1) Mitt. Gegenst. Art. Geniewes, *14*, (1883), 92.

come si è già detto, essi forniscono criteri solamente approssimati sullo stato di conservazione delle polveri senza fumo. Infatti, io ho potuto osservare numerose volte, e sopratutto nel caso della balistite, che i dati forniti da tali saggi possono essere soddisfacenti sebbene l'esplosivo si trovi realmente in non buone condizioni.

Ciò dipende, molto probabilmente, dal fatto che i risultati forniti dalle prove al calore non sono in relazione diretta con la quantità di prodotti instabili che l'esplosivo contiene e che, d'altra parte, questi prodotti instabili dànno vapori nitrosi solamente dopo di essersi trasformati in uno ovvero più altri prodotti intermedi successivi (1).

È noto inoltre che solamente una parte. e talvolta assai piccola, dell'azoto si manifesta sotto forma di prodotti nitrosi (e protossido di azoto), mentre il rimanente si sviluppa allo stato di azoto libero (2).

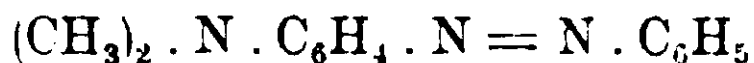
Finora non è stato possibile di ricercare e tanto meno di stabilire la natura chimica di tutti i prodotti che si trovano nelle polveri avariate e che si formano in seguito a complicatissimi processi di decomposizione; il fatto però che l'azoto contenuto in origine sotto forma di residui nitrici si sviluppa sotto forma di azoto libero ovvero dei suoi ossidi inferiori, conduce necessariamente ad ammettere che almeno una parte dei termini intermedi di decomposizione sieno di natura acida, molto probabilmente acidi organici che derivano dalla nitrocellulosa ovvero dalla nitroglicerina in seguito a processi di ossidazione e di idrolisi.

Fra le norme che vengono date per l'esame delle polveri infumi, non manca quella di saggiarle con la carta di tornasole umida; ma come una lunga esperienza mi ha dimostrato, questo saggio può riuscire negativo anche quando si tratta realmente di polveri che hanno marcata reazione acida. Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che si tratta di piccole quantità di acidi, pochissimo solubili nell'acqua e che vengono trattenuti tenacemente dalla massa colloide dell'esplosivo e che perciò non è possibile rilevare se si opera nel solito modo.

(1) C. Rullgreen. Zeit. für Schiess-und Sprengstoffweseu, 7, (1912), 153.
(2) P. Vieille. Memorial des Poudres et Salpetres (1909-10), 92.

Per tutte queste ragioni, allo scopo di meglio eseguire la ricerca in parola, sono ricorso all'artifizio di saggiare con un indicatore l'esplosivo sospeso in acqua, dopo di averlo ridotto in trucioli sottilissimi, allo scopo di aumentarne la superficie.

Come indicatore ho data la preferenza al dimetilamminoazobenzolo:

$$(CH_3)_2 . N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5$$

che come è noto è colorato in giallo, mentre invece i suoi sali sono intensamente colorati in rosso.

Esso è una base abbastanza forte e perciò viene salificato anche dagli acidi deboli; inoltre i sali colorati in rosso invece di restare sciolti nel liquido acquoso, come avviene per gli altri indicatori che ho provati, rimangono fissati alla superficie dell'esplosivo come una materia colorante ad una fibra [1].

Per il saggio si impiega la soluzione alcoolica del reattivo al 0,2 %; sopra circa mezzo grammo di trucioli di esplosivo si versano pochi cent. cubici di acqua distillata addizionati di tre ovvero quattro goccie di indicatore e si agita; lentamente a freddo, ed in modo più rapido immergendo per qualche istante il tubo da saggio nell'acqua bollente, l'esplosivo si colora in rosso più o meno intenso a seconda del suo grado di acidità. Invece l'esplosivo normale si colora in giallo limone. In ogni caso il liquido sovrastante rimane perfettamente incoloro.

Non sempre gli esplosivi acidi manifestano bassa stabilità alle prove al calore; invece essi si infiammano, come numerose esperienze mi hanno dimostrato, molto più presto degli esplosivi normali, quando in forti cariche, vengano mantenuti a temperature piuttosto elevate; gli esplosivi che reagiscono acidi bruciano inoltre in modo irregolare ed incompleto ed alle prove di tiro presentano scarti nelle pressioni e nelle gittate.

[1] Per mezzo dello stesso indicatore si può, in modo semplicissimo, porre in evidenza l'azione decomponente che esercita la luce sopra le polveri senza fumo. A tale scopo si ricopre parzialmente una sottile lamina di balistite con un corpo opaco, ovvero anche con una negativa fotografica e si sottopone per qualche tempo ai raggi del sole. Immergendo la lamina in una soluzione diluitissima del reattivo, le parti colpite dalla luce si colorano in rosso, mentre le altre diventano gialle.

Sopra i neri di pirrolo.

Nota di A. ANGELI.

Nelle precedenti comunicazioni sopra questo argomento (¹) mi sono limitato ad accennare alle materie coloranti che si ottengono dal pirrolo per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica. Probabilmente questo è il processo che più rassomiglia alla formazione delle melanine naturali.

Si comprende però subito che il pirrolo doveva essere in grado di dare materie coloranti anche quando si opera in altre condizioni, ed alcune esperienze che ho recentemente eseguite hanno dimostrato che questa sostanza, per azione della maggior parte degli ossidanti, può fornire prodotti intensamente colorati, per lo più in nero ed in bruno; alcuni si sciolgono facilmente negli alcali, altri invece sono insolubili. In ogni caso, da quanto finora ho potuto constatare, si formano quando si opera in soluzione acida. Così, se ad una soluzione di pirrolo in acido acetico si aggiunge una soluzione di bicromato di potassio, precipita subito una polvere nerissima; l'esperienza si può anche eseguire impregnando un tessuto di cotone con la soluzione acetica di pirrolo e poi passandolo in un bagno di bicromato; il tessuto rimane tinto in nero ed il colore è stabilissimo al sapone ed alla luce. Il processo rammenta assai l'analoga colorazione che si ottiene ossidando i sali di anilina. La polvere nera, raccolta su filtro e poi lavata accuratamente con acqua, contiene cromo; a contatto con acido solforico diluito, il cromo in parte si scioglie e colora il liquido in verde; la polvere nerissima rimane però sempre indisciolta ed anche dopo averla lasciata un paio di giorni in presenza di acido contiene ancora cromo. Non è improbabile che almeno una parte del metallo sia combinata alla materia colorante per formare uno di quei sali complessi che si chiamano lacche.

Il prodotto nero, per ulteriore azione di bicromato ed acido solforico diluito, passa facilmente in soluzione; estraendo con etere si

(¹) Gazz. Chim. Ital., *46* (2) pag. 279 e 283 (1916).

ottiene maleinimmide, identica a quella preparata da Plancher. Ciò dimostra dunque che nella molecola della materia colorante sono contenuti ancora residui pirrolici; ancora non è nota la sua composizione nè la sua struttura, ma tenendo presente che la maleinimmide si può considerare come il chinone corrispondente al pirrolo, ne segue la rimarchevole analogia:

anilina → nero di anilina → chinone

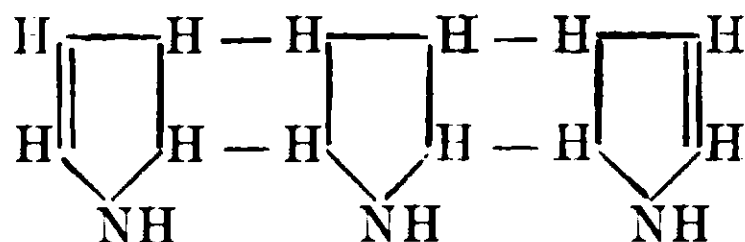
pirrolo → nero di pirrolo → maleinimmide.

Come si è già detto il nero ottenuto dal pirrolo per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica, per azione ulteriore dello stesso ossidante fornisce immide succinica. È facile comprendere per quale ragione i duo ossidanti conducano rispettivamente a derivati maleici ovvero succinici.

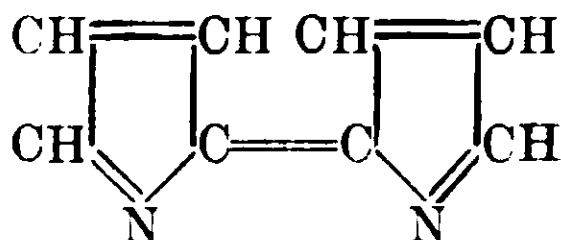
Materie coloranti analoghe, oltre che dalle soluzioni acetiche, si ottengono anche ossidando le soluzioni di pirrolo in acido solforico diluito. Questo è un fatto importante perchè, come hanno dimostrato le ricerche di Dennstedt, il pirrolo per azione degli acidi minerali si trasforma in polimeri. Io ho potuto constatare che tanto il tripirrolo come anche la base amorfa che assieme a questo si forma, forniscono entrambi precipitati neri quando vengano trattati con bicromato, in presenza di acido solforico diluito. Ma se prima di aggiungere il bicromato, le soluzioni solforiche si trattano con eccesso di acetato sodico, non si ha subito colorazione; solamente dopo qualche giorno si ha un poco di precipitato nero.

La soluzione limpida di pirrolo in acido solforico diluito per aggiunta di acqua ossigenata diventa verdognola e dopo circa un'ora incomincia a separarsi una polvere nera; questo nero non si scioglie in potassa diluita. Anche con cloruro ferrico si forma materia colorante. Il rosso di pirrolo si colora del pari in nero con bicromato ed acido solforico diluito. Questi fatti presentano uno speciale interesse perchè dimostrano che la formazione dei neri di pirrolo molto probabilmente è preceduta da un processo di polimerizzazione della molecola del pirrolo, che si compie in modo più o meno rapido a seconda dei reattivi che si impiegano.

Ancora non è nota la costituzione del tripirrolo di Dennstedt; in ogni caso la struttura che egli assegna al suo prodotto [1]:

```
H┌──┐H — H┌──┐H — H┌──┐H
H‖   H — H    H — H   ‖H
 \  /      \  /      \  /
  NH        NH        NH
```

apparisce assai poco probabile e fra altro non lascia comprendere come da questa sostanza si possa avere facilmente pirrolo ed indolo. È invece più verosimile che almeno una parte delle molecole del pirrolo sieno riunite fra di loro per mezzo di soli due atomi di carbonio, nello stesso modo che due molecole di indolo forniscono i derivati dell'indaco.

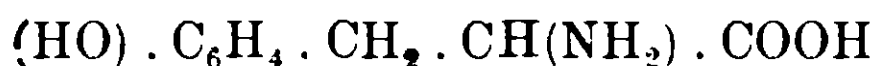
Prodotti contenenti le catene:

```
CH═══CH CH═══CH
|     |  |     |
CH    C═══C    CH
  \\ /      \ //
   N         N
```

dovrebbero già incominciare ad essere colorati per conto loro e presenza di tali anelli spiegherebbe come anche queste sostanze possono fornire derivati del pirrolo ovvero, a seconda degli ossidanti che si impiegano, le immidi maleica e succinica. Io ho tentato di trattare le soluzioni di pirrolo, p. es., con perossido di piombo, come si ossida l'indaco a deidroindaco; si hanno sostanze brune, ma ancora non sono riuscito ad ottenere prodotti definiti. Ciò naturalmente non esclude che anelli pirrolici possano essere congiunti anche in altro modo; p. es., da catene di quattro atomi di carbonio, dovute ad aldeide succinica che può formarsi in seguito ad idrolisi dell'anello pirrolico. Le aldeidi, come è noto da lungo tempo ed anche i nitrosoderivati, come ho fatto vedere io [2], reagiscono con tutta facilità sopra i pirroli e gli indoli; il cosidetto rosso di pirrolo molto probabilmente ha una tale origine.

[1] Dennstedt e Voigtländer, Berliner Berichte, *27*, (1894), pag. 478.
[2] Rend. Accad. Lincei, voi. *17*, (1908), I, pag. 697.

Come si è già accennato, Fr. Samuely per spiegare la formazione delle melanine ammette che dalla molecola albuminoide si separi in una prima fase un composto ciclico, e come hanno reso probabile le mie esperienze questo composto potrebbe essere il pirrolo; è noto che i derivati del pirrolo sono diffusi negli organismi e basti pensare alla prolina, l'acido α-pirrolidincarbonico riscontrato da Emilio Fischer fra i prodotti di idrolisi delle sostanze proteiche.

Naturalmente ciò non toglie che in alcuni casi il pirrolo possa anche avere altra origine. Si sa infatti che la tirosina:

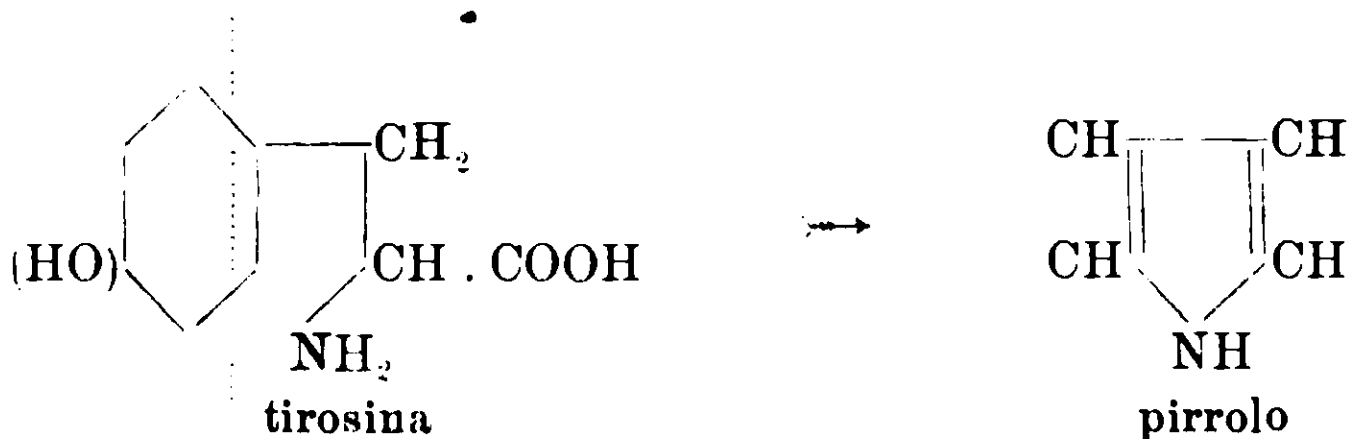
$$(HO) . C_6H_4 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$$

che è un altro prodotto di demolizione delle sostanze proteiche, per azione della tirosinasi e dell'ossigeno si colora prima in rosso, poi in bruno e finalmente si separa un prodotto nero, una melanina, mentre il liquido sovrastante rimane perfettamente incoloro.

Non riesce difficile intendere come anche dalla tirosina, per azione di fermenti ossidanti, nelle opportune condizioni, possano prendere origine derivati del pirrolo; in questo amminoacido, infatti, l'anello benzolico contiene un ossidrile in posizione para ed è noto come la presenza di questo gruppo favorisca grandemente l'ossidazione e perciò la demolizione dell'intero anello aromatico:

CH_2

(HO) $CH . COOH$ → CH — CH / CH CH / NH

NH_2

tirosina — pirrolo

Ciò troverebbe una conferma nel fatto che la presenza di tirosinasi accompagna spesso la formazione di tali materie coloranti; la formazione dell'inchiostro di sepia, dei colori neri dei tumori dei cavalli, del succo delle patate e del sangue degli insetti, la colorazione bruna del pane, sono tutte dovute all'azione di questo fermento (1).

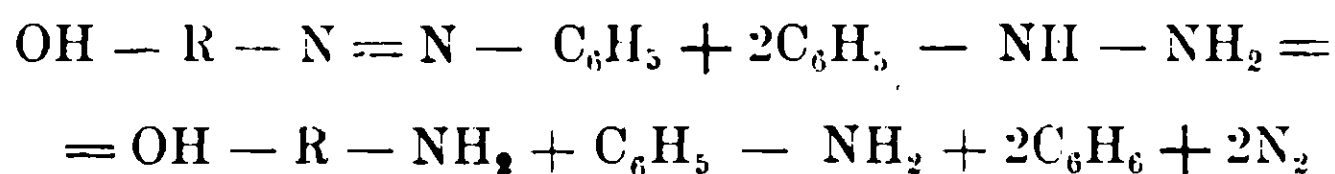
(1) A. Bach, *Die langsame Verbrennung und die Oxydationsfermente* (E. Abderhalden, Fort. d. Naturwiss. Forschung., Berlin, 1910, vol. I, pag. 109).

Io non ho avuto finora l'opportunità e tanto meno i mezzi a mia disposizione per studiare l'azione delle ossidasi sopra il pirrolo ed i suoi derivati; ho dovuto perciò limitarmi a constatare che bagnando con questa sostanza sezioni fresche di patate [1], dopo qualche tempo si nota la comparsa di intense colorazioni brune e nere.

Riduzione elettrolitica degli ossiazocomposti.

Nota di E. PUXEDDU.

In alcune note [2] ho studiato la riduzione degli ossiazocomposti con la fenilidrazina. Il risultato generale di tali ricerche si può riassumere con la seguente reazione schematica:

$$OH - R - N = N - C_6H_5 + 2C_6H_5 - NH - NH_2 =$$
$$= OH - R - NH_2 + C_6H_5 - NH_2 + 2C_6H_6 + 2N_2$$

in cui R indica un radicale aromatico qualsiasi. Lo studio è stato esteso ai derivati azoici degli ossiacidi [3] e delle ossialdeidi aromatici ed ai disazocomposti dei fenoli [4] sempre con lo stesso risultato in modo che l'azione della fenilidrazina sui detti composti azoici costituisce un metodo rapido e sicuro per la preparazione degli aminofenoli, dei diaminofenoli, degli aminossiacidi e delle aminossialdeidi [5].

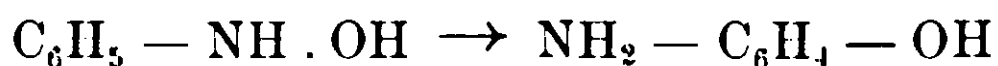
Parallelamente avevo anche voluto studiare la riduzione dei derivati azoici per mezzo della corrente elettrica, ma tali ricerche furono trascurate per diverse ragioni e solamente in questi ultimi tempi furono riprese sistematicamente.

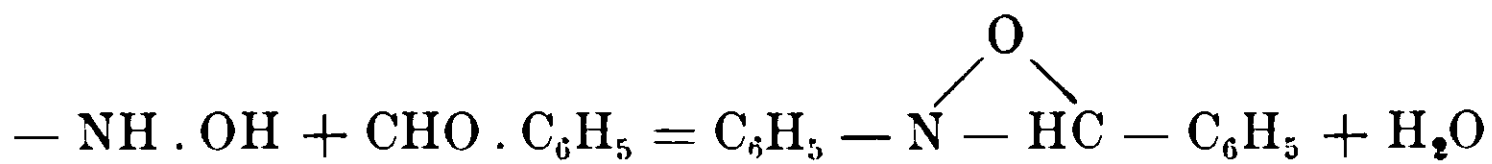
(1) L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*. Stuttgart, 1914, pag. 631.
(2) Gazz. Chim. Ital., 35 (2) 598, (1905), id. id., 1906.
(3) Gazz. Chim. Ital., 36 (2) 1 (1906)
(4) Id. id., 46 (1) 211, (1916).
(5) Id. id., 46 (1) 62, (1916).

Comunico ora i primi risultati ottenuti che riguardano la riduzione del p-ossiazobenzolo prodotto dalla copulazione del cloridrato di anilina, con acido nitroso e soluzione alcalina di fenolo.

La preparazione degli aminofenoli per via elettrolitica si trova descritta in diversi lavori. A. Noyes e A. Clement [1] nella riduzione del nitrobenzolo sciolto in acido solforico concentrato e con l'uso di elettrodi di platino, ottennero il derivato ortosolfonico del p-aminofenolo con un rendimento del 40 % operando alla temperatura di 90°. Gattermann [2] operando in condizioni analoghe con una corrente di 1,5 a 3 ampère e facendo durare la riduzione da 12 a 14 ore ottenne il solfato del p-aminofenolo. È qui da osservare che l'acido solforico adoperato da Gattermann era un pò meno concentrato di quello usato dagli altri due sperimentatori sopra ricordati.

Il meccanismo della formazione dell'aminofenolo nella riduzione elettrolitica del nitrobenzolo è stato spiegato da Gattermann con la formazione intermedia della fenilidrossilamina e con la sua trasformazione in p-aminofenolo:

$$C_6H_5 - NH.OH \rightarrow NH_2 - C_6H_4 - OH$$

Gattermann [3] dimostrò con una prova diretta la presenza della fenilidrossilamina tra i prodotti di riduzione elettrolitica del nitrobenzolo. Aggiungendo alla soluzione benzaldeide egli ottenne il prodotto di condensazione con la fenilidrossilamina:

$$- NH.OH + CHO.C_6H_5 = C_6H_5 - \overset{}{N} \overset{O}{\diagup\diagdown} HC - C_6H_5 + H_2O$$

La fenilidrossilamina deriva evidentemente dalla riduzione del nitrobenzolo che in una prima fase si riduce a nitrosobenzolo:

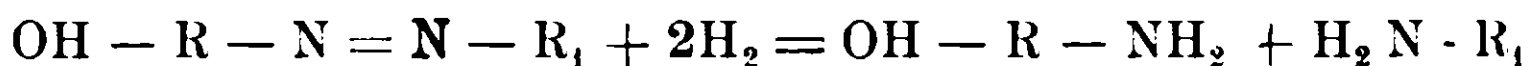
$$C_6H_5\text{-}NO_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}NO \rightarrow C_6H_5\text{-}NH.OH.$$

L'ipotesi di Gattermann è importante non solo perchè interpreta facilmente la genesi dell'aminofenolo ma anche perchè serve a chiarire

(1) Berichte, 26, 990 (1893).
(2) Id., 26, 1844 (1893).
(3) Berichte, 29, 3037, 3040 (1896).

la formazione dell'azossibenzolo. E qui occorre notare come la natura acida o alcalina della soluzione eserciti una decisiva influenza sullo andamento della reazione elettrolitica: infatti la riduzione del nitrobenzolo in soluzione acida favorisce la formazione dell'anilina, mentre la soluzione alcalina è più propizia alla formazione dell'azossibenzolo. Altri fattori però influiscono sulla velocità di reazione e di trasformazione nel processo elettrolitico: questo si compie in un senso più che in altro in stretto rapporto col materiale catodico adoperato, con la densità di corrente e con la natura dell'elettrolita in modo che il problema chimico è sempre di carattere complesso.

Prescindendo per ora da tali questioni e da altre, presento in questa Nota i risultati ottenuti nella riduzione elettrolitica degli ossiazocomposti. Essa doveva condurre alla preparazione degli aminofenoli secondo lo schema:

$$OH - R - N = N - R_1 + 2H_2 = OH - R - NH_2 + H_2N - R_1$$

dove R e R_1 sono radicali aromatici qualsiasi.

La caratteristica della reazione è la rottura del legame azoico: $- N = N -$ con la saturazione delle sue affinità mediante l'idrogeno sviluppantesi nel liquido catodico: tale rottura, come è noto, si verifica sempre quando si riduce energicamente l'ossiazocorpo, sia con stagno e acido cloridrico sia con fenilidrazina, come è stato da me dimostrato nei citati lavori.

Sebbene le ricerche elettrochimiche sui corpi della serie aromatica siano numerose io non ho trovata descritta la riduzione degli ossiazocomposti: riduzione che conduce ad una classe così importante di composti come sono gli aminofenoli. Gli ossiazocorpi da me studiati sono diversi, ma finora soltanto col trattamento elettrolitico del p-ossiazobenzolo ho potuto osservare nettamente la rottura del gruppo azoico e la formazione dell'aminofenolo corrispondente. La riduzione è stata eseguita in soluzione acida sciogliendo il p-ossiazobenzolo in alcool e aggiungendo alla soluzione dell'acido cloridrico.

Altre prove fatte in soluzione solforica non hanno dato finora nessun risultato, come verrà detto nella parte sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE.

Riduzione elettrolitica del p-ossiazobenzolo in soluzione alcolica-cloridrica.

L'apparecchio finora usato per l'esecuzione delle esperienze è molto semplice. In un vaso poroso contenente gr. 5 di p-ossiazobenzolo sciolto in alcol puro a cui si aggiungono 25 gr. di acido cloridrico s'immerge una lastrina di platino funzionante da catodo. Il vaso poroso è dentro un bicchiere cilindrico di vetro in cui si trova una soluzione alcolica-cloridrica fatta come la precedente. Nello spazio tra i due recipienti s'immerge l'anodo, anch'esso di platino.

Il p-ossiazobenzolo è stato preparato diazotando l'anilina in soluzione cloridrica col nitrito sodico e copulando poi il diazosale ottenuto con una soluzione di fenolo in idrato sodico. Tale metodo è preferibile a quello seguito da Mazzara [1]. Il p-ossiazobenzolo viene purificato per cristallizzazione dall'alcol diluito. Il suo punto di fusione è 150°.

La riduzione elettrolitica dell'ossiazobenzolo avviene lentamente. Impiegando una corrente da 1,5 a 2 ampère con una differenza di potenziale agli elettrodi di 6 volt circa, si è fatta agire la corrente di una piccola batteria di accumulatori per 96 ore. La densità di corrente è di ampère 0,088 per centimetro quadrato. Si ottiene così un liquido bruno che viene concentrato in capsula di porcellana fino a piccolo volume.

Col raffreddamento si depone allora una sostanza bianca-rossiccia ben cristallizzata che viene separata per mezzo della filtrazione. Questa seccata tra carta ed osservata al microscopio appare in bacchettine prismatiche.

Trattandola con una soluzione di bicarbonato sodico si decompone e l'aminofenolo si depone allo stato solido. Si filtra e si cristallizza la parte indisciolta dal benzolo per tre volte. Si depone in pagliette leggermente colorate in rosso e fondenti con decomposizione a 184°-185° solubili tanto negli acidi come nelle basi: in queste ultime si altera prontamente colorandosi in violetto.

[1] Gazz. Chim. Ital., 35 (2) 603 (1905).

Presenta la reazione di Lossen: sciogliendo in qualche goccia di acido cloridrico e trattando la soluzione acida oon ipoclorito di calcio si ha una bella colorazione violetta, ehe diventa verde con l'agitazione.

Per maggior sicurezza ho voluto anche fare una determinazione di azoto.

Sostanza gr. 0,1818: N cc. 21 (t - 9°) (H - 758 mm.)

Calcolato: C_6H_7NO 12,8 %; Trovato 12,9 %.

Il liquido filtrato nella separazione del p-aminofenolo è stato alcalinizzato con soda e poi estratto con etere: evaporato questo solvente è rimasto un residuo oleoso con odore di anilina. Le reazioni cromatiche dell'anilina risultano positive. Qui può sorgere il dubbio che l'anilina contenga come impurezza del p-aminofenolo, il quale presenta reazioni simili all'anilina, però è da osservare che quest'ultima rimane indisciolta nella soluzione alcalina, mentre l'aminofenolo vi si scioglie. Per togliere ogni dubbio ho trattato il residuo dell'estrazione eterea con qualche goccia di acido cloridrico ed ho ottenuto il cloridrato dell'anilina fusibile a 189° (punto di fusione secondo Pinner [1] 192°).

Riduzione del p-ossiazobeozoio in soluzione solforica-acetica.

Nello stesso apparecchio già descritto ho tentato anche la riduzione dello stesso ossiazocomposto, sciogliendolo in un miscuglio di acido acetico ed acido solforico.

Gr. 5 di p.-ossiazobenzolo preparato nel modo indicato vengono sciolti in 150 cc. di acido solforico (1,84) a cui si aggiungono gr. 30 di acido acetico glaciale. L'acido solforico è stato riscaldato a 80° e vi si è sciolto l'ossiazocomposto a piccole porzioni; in ultimo si è aggiunto l'acido acetico.

La soluzione così ottenuta costituisce il liquido catodico. L'intensità di corrente e la differenza di potenziale agli elettrodi è come nell'esperienza precedente cosi pure la densità di corrente, ma la durata dell'esperienza è stata solo di 12 ore, poichè dopo questo tempo la massa catodica si è rappresa. Ho filtrato su amianto e il

[1] Berichte, 14, 1083. (1881)

precipitato ho poi disteso su mattoni refrattari. Rimane una sostanza solida che si presenta in parte colorata in rosso e in parte in giallo. Le due frazioni che si possono separare meccanicamente hanno lo stesso punto di fusione: ricristallizzate separatamente dall'alcol diluito presentano ancora lo stesso punto di fusione sebbene al microscopio mostrino una differente forma cristallina; infatti la varietà rossa mostra cristalli riuniti a forma di penna, mentre la gialla ha la forma prismatica dei p-ossiazobenzolo inalterato. Aggiungendo acqua all'acido solforico precipita una sostanza giallo-rossa che è il prodotto inalterato.

Cagliari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

I ioduri alcalini quale reattivo per il cadmio ed il nichel.

Nota di A. AGRESTINI.

In una sua pregevole memoria sui perclorati metallo-ammoniacali e sulla determinazione qualitativa del cadmio [1] il Salvadori propose quale reattivo per il cadmio la soluzione ammoniacale di perclorato ammonico, che nelle soluzioni ammoniacali di cadmio, anche in presenza di rame, produce un precipitato bianco cristallino, dovuto alla formazione del perclorato di cadmio tetrammoniacale $Cd(ClO_4)_2\ 4\,NH_3$. Quest'ottimo reattivo dà facilmente precipitati caratteristici anche nelle soluzioni di nichel e di cobalto, generando i composti

$$Ni(ClO_4)^2 . 6NH_3 \quad e \quad Co(ClO_4)^2 . 6NH_3,$$

azzurro chiaro il primo, rosso gialliccio il secondo; mentre nelle soluzioni delle cobaltamine non induce intorbidamento apprezzabile; donde la possibilità di riconoscere con esso un sale di cobalto accanto ad un sale di cobaltamina. E se previamente si trasformi la

(1) Atti Società Progresso Scienze. 1909, pag. 500: e Annali di Chimica Applicata, 1916, vol. V, pag. 25.

soluzione di cobalto in soluzione di cobaltamina, il reattivo Salvadori potrà essere utilizzato anche per identificare il nichelio in presenza di cobalto.

Orbene iu guisa del tutto analoga al perclorato ammonico si comportano con le soluzioni ammoniacali di Cd, Ni, Co quelle concentrate di ioduro di potassio e in generale dei ioduri alcalini.

Difatti se ad un soluto nettamente ammoniacale di un sale di cadmio si aggiunge una soluzione di ioduro potassico al 20-30 %, si forma un precipitato bianco pesante costituito di ottaedrini regolari, subito da soluti di cadmio di relativa concentrazione, dopo ripetuta agitazione da quelli diluiti.

Le soluzioni ammoniacali di rame in tali condizioni non danno precipitato. Perciò la soluzione di ioduro potassico, al pari del reattivo del Salvadori, si presta bene per precipitare il cadmio anche in presenza di rame.

Il precipitato così ottenuto va soggetto a idrolisi. Può tuttavia esser lavato, senza notevole alterazione, operando alla pompa con piccoli volumi di ammoniaca diluita, poi con alcool ammoniacale, da ultimo con alcool a 94°, e quindi essiccato all'aria o meglio entro essiccatore a calce.

L'analisi di questa sostanza fornì i seguenti risultati:

Iodio	62,99	63,02 %
NH_3	8,32	8,35 »

Calcolato per $Cd(NH_3)_2 I_2$: I : 63,5, NH_3 : 8,5 %.

Il precipitato corrisponde adunque allo ioduro di cadmio biammoniacale, ottenuto già da Rammelsberg e Tassilly [1] facendo raffreddare la soluzione ammoniacalfhe lda di ioduro di càdmio, e dal Neumann [2] per azione dell'ammoniaca nelle soluzioni di ioduro di cadmio in etere acetico.

***

Anche nelle soluzioni fortemente ammoniacali dei sali di nichel quelle concentrate dei ioduri alcalini determinano formazione di co-

(1) Moissan. Traité de Ch. Min., Tome III. 1047.
(2) Berichte XLIII. I. 318.

pioso precipitato azzurrognolo-violaceo, pesante, costituito, come quello dato dal cadmio, di microscopici ottaedri regolari. La reazione è ben più sensibile che per il cadmio e può dirsi quantitativa.

Anche esso subisce idrolisi; tuttavia lo si può lavare operando come si disse per lo ioduro di cadmio ammoniacale.

All'analisi diede questi risultati:

1 60,54 % — NH_3 23,88 %

Calcolato per $Ni(NH_3)_6I_2$:

I 61,20 % — NH_3 24,61 %.

Il composto esaminato corrisponde pertanto al ioduro di nichel esammoniacale, preparato già dal Rammelsberg [1] per aggiunta di eccesso di ammoniaca alle soluzioni di ioduro di nichel.

Se si pratica questa reazione in soluzioni contenenti unicamente il catione Ni e di mediocre concentrazione, essa riesce molto netta, ed il precipitato di ioduro di nichel esammoniacale dalla caratteristica tinta azzurro-violacea si separa prontamente; e dopo conveniente agitazione, stropicciando il tubo d'assaggio con bacchetta, da quelle molto diluite. In questo ultimo caso però la tinta del precipitato è molto sbiadita, fin quasi al biancastro come si verifica operando con soluzioni contenenti un grammo di $Ni(NO^3)_2 . 6H_2O$ in 2 litri d'acqua. Ma poichè anche le soluzioni contenenti il catione Cö trattate con eccesso di ammoniaca e di ioduro di potassio forniscono precipitato di tinta rosea-gialliccia, facilmente alterabile all'aria, ma probabilmente di composizione analoga allo ioduro di nichel esammoniacale, così lo ioduro di potassio non può servire a svelare direttamente il Nï in presenza di Cö. Anche in tal caso però può essere utilmente impiegato operando come segue:

a) Trasformare in antecedenza la soluzione di Cö in soluzione di cobaltamina che non è più precipitata dallo ioduro alcalino.

All'uopo basta aggiungere alla soluzione mista di Nï e di Cö eccesso di ammoniaca e di acqua ossigenata di buona concentrazione, far bollire per due o tre minuti, freddare, filtrare; al filtrato aggiun-

[1] Moissan. Traité de Ch. Min., Tome IV, 270.

gere la soluzione di ioduro e, occorrendo, qualche altra goccia di ammoniaca. Per agitazione moderata non tarderà a formarsi il precipitato di ioduro di nichel esammoniacale.

Potendo però accadere che coll'indicato procedimento in qualche caso, non tutto il Cö sia trasformato in Cobaltamina, vai meglio di eliminarlo con uno dei due ben noti metodi seguenti:

b) Precipitare il Cö in forma di nitrito cobalti-potassico (reazione Fischer).

c) Eliminare il Cö per mezzo della reazione Vogel. A tal fine si aggiunga alla soluzione di Nï e Cö, un soluto concentrato di solfocianato ammonico, e si dibatta con un misto di un volume di alcool amilico e 10 voi. di etere etilico. Con imbuto a chiavetta si separi il liquido acquoso dalla sovrastante soluzione azzurra alcoiica-eterea di cobalto-solfocianato ammonico; si ripeta su di esso per altre due volte questo trattamento con nuove porzioni di miscela alcoiica-eterea.

Al filtrato proveniente da *b)*, o al liquido acquoso verdognolo residuato in *c)* si aggiunga ammoniaca e ioduro di potassio. Subito o dopo agitazione si formerà il precipitato azzurro violaceo dello ioduro di nichel esammoniacale.

Neil'eseguire le sopradescritte reazioni per la ricerca del Cd e del Nï è necessario che i singoli reattivi siano usati in soluzioni concentrate.

Anche i bromuri alcalini reagiscono colle soluzioni ammoniacali di Nï e di Cö in modo del tutto analogo ai ioduri, originando verosimilmente i composti $Ni(NH^3)_6Br_2$ (che suol prepararsi dirigendo gaz ammoniaco sul $NiBr_2$ anidro, nonchè per aggiunta di ammoniaca acquosa alla soluzione concentrata di $NiBr_2$), e $Co(NH^3)_6Br_2$ (pur esso stato preparato per fissazione diretta di gaz NH^3 sul bromuro di cobalto anidro) [1], somiglianti anche per il colore ai corrispondenti composti iodoammoniacali. Sono però più facilmente solubili di questi, e perciò si richiedono per la loro precipitazione soluzioni meno diluite di Nï e di Cö.

[1] Moissan. Traité de Ch. Min. Tome IV, 170e270.

Invece nelle soluzioni ammoniacali di Cd, anche se concentrate, i bromuri alcalini non danno precipitato apprezzabile.

Ne consegue che mentre non conviene di usare il bromuro di potassio in sostituzione dello ioduro che si dimostra reattivo assai più sensibile nella ricerca del nichel, per quella del cadmio la soluzione del bromuro non serve affatto.

Non mi consta che la soluzione di ioduro di potassio sia stata indicata quale reattivo per il Cd e per il Nï.

Esso non può certamente competere per sensibilita con la dimetilgliossima nella ricerca del nichel; reagente questo meraviglioso, che offre inoltre il grande vantaggio di permettere la sicura identificazione di tracce di nichel direttamente, anche in presenza di quantità ben maggiori di cobalto. Ma è un preparato alquanto costoso, e ora non è facile procurarselo.

Ritengo perciò raccomandabile per la ricerca del cadmio e del nichel il reattivo molto comune e di notevole sensibilità che io propongo. ed il cui uso parmi in special modo conveniente, al pari del reattivo del Salvadori, per gli studenti che seguono il corso delle pratiche esercitazioni di chimica analitica.

Urbino. — Laboratorio di Chimica dell'Università, aprile 1918.

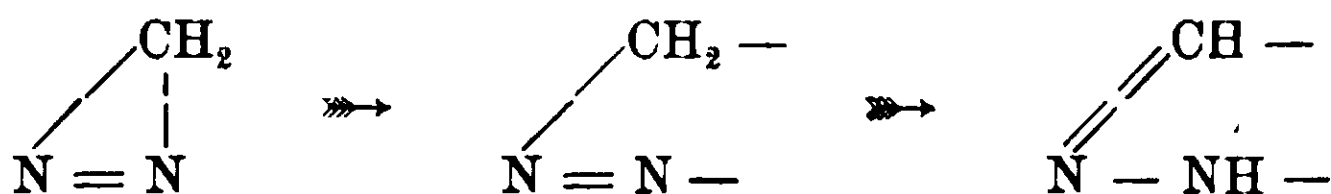
Sopra alcune analogie di comportamento fra gli anelli della diazoimmide e del diazometano.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ.

Guidato dall'analogia di costituzione che l'anello della diazoimmide presenta con quello del diazometano, per il quale era già nota la facile tendenza ad unirsi ad altri atomi per formare anelli eterociclici, l'A. aveva intrapreso una serie di ricerche, interrotte a causa delle attuali condizioni, con le quali è riuscito ad effettuare le sintesi più svariate. Le quali, pubblicate in questa Gazzetta in varie Note [1] vengono ora brevemente riassunte.

Tali ricerche eseguite parallelamente con la diazoimmide e con il diazometano, hanno dimostrato che quantunque diverso il meccanismo di reazione, in ambedue le sostanze si manifesta spiccatissima la tendenza ad assumere altri atomi per formare anelli più stabili con un maggiore numero di atomi.

Mentre il diazometano si unisce, per rottura di un legame, direttamente per due atomi:

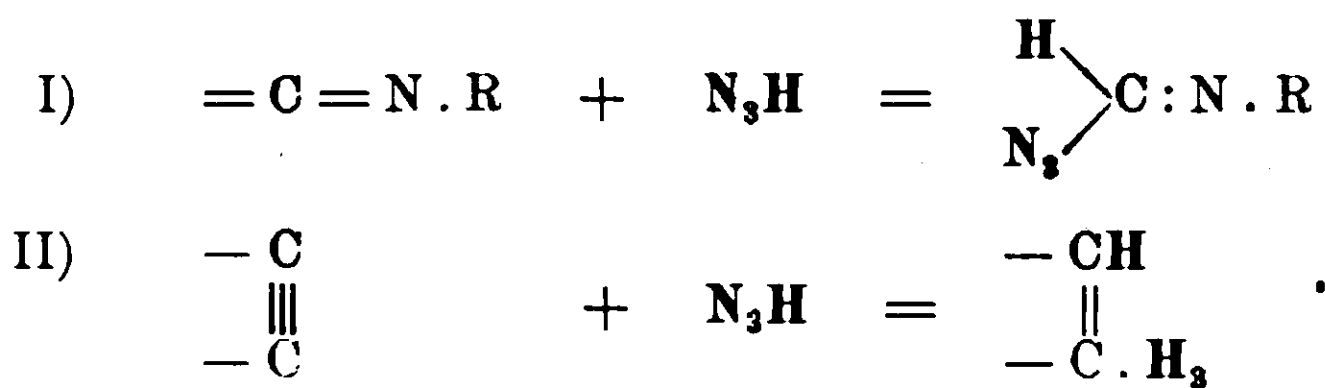
$$\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagup \quad | \\ N = N \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \diagup CH_2 - \\ \diagup \\ N = N - \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \diagup\!\!\diagup CH - \\ \diagup\!\!\diagup \\ N - NH - \end{array}$$

la diazoimmide, in nessun caso, reagisce con tale meccanismo, ma la sua azione è accompagnata da una preliminare addizione dell'i-

[1] E. Oliveri-Mandalà, Atti R. Acc. Lincei, voi. 14, serie 5, fasc. 4, pag. 228; Gazz. Chim. Ital., XL, I, pag. 117, 120.
E. Oliveri-Mandalà e B. Alagna, Gazz. Chim. Ital., XL, II, pag. 441.
E. Oliveri-Mandalà e A. Coppola, Gazz. Chim. Ital., XL, II, pag. 435.
E. Oliveri-Mandalà, Gazz. Chim. Ital., XLI, I, pag. 59.
E. Oliveri-Mandalà e T. Passalacqna, Gazz. Chim. Ital., XLI, II, p. 330.
E. Oliveri-Mandalà e F. Noto, Gazz. Chim. Ital., XLIII, I, pag. 304.
E. Oliveri-Mandalà, Gazz. Chim. Ital., XLIII, I, pag. 514.
E. Oliveri-Mandalà e E. Calderaro, Gazz. Chim. Ital., XLIII, I, p. 538.
E. Oliveri-Mandalà e T. Passalacqna, Gazz. Chim. Ital., XLIII, II, p. 465.
E. Oliveri-Mandalà, Gazz. Chim. Ital., XLIV, 1, pag. 662, 670; XLV, II, pag. 120.
E. Oliveri-Mandalà e Calderaro, Gazz. Chim. Ital., XLV, I, pag. 307.

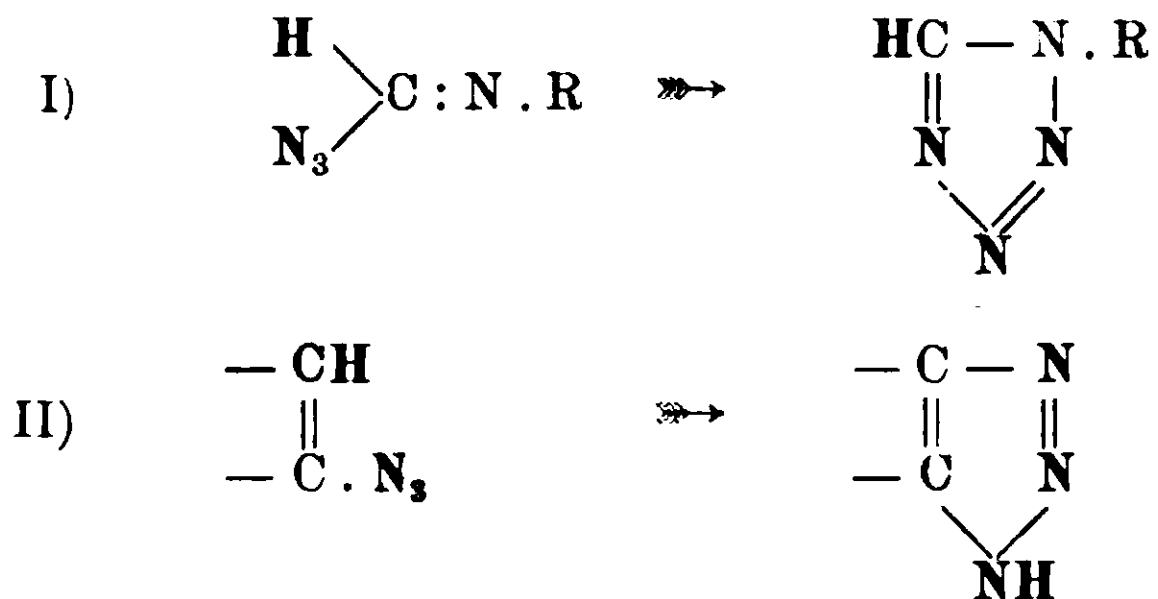
drogeno e del gruppo triazo. Il quale, poi, in condizioni speciali, può chiudersi ad anello, addizionandosi ad altri atomi.

Quest'ultima reazione è solamente possibile, come già è stato fatto notare in una delle note precedenti, sempre quando la sostanza reagente contenga dei legami acetilenici od atomi di carbonio non saturi, come nelle carbilammine, perchè solo in questi casi l'equilibrio che in una prima fase della reazione si stabilisce fra gli addendi:

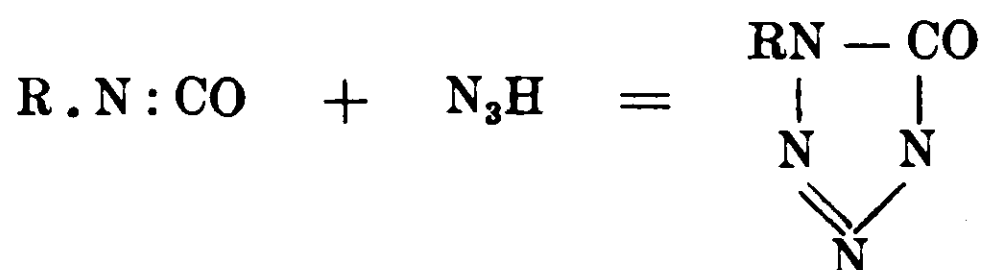
$$\text{I)}\qquad =C=N.R \;+\; N_3H \;=\; \begin{matrix} H \diagdown \\ \, C:N.R \\ N_3 \diagup \end{matrix}$$

$$\text{II)}\qquad \begin{matrix} -C \\ \equiv \\ -C \end{matrix} \;+\; N_3H \;=\; \begin{matrix} -CH \\ \| \\ -C.H_3 \end{matrix}$$

può venire continuamente distrutto in favore dell'azide, la quale, appena formata, si isomerizza:

$$\text{I)}\qquad \begin{matrix} H \diagdown \\ \, C:N.R \\ N_3 \diagup \end{matrix} \;\twoheadrightarrow\; \begin{matrix} HC - N.R \\ \| \quad\;\; | \\ N \quad\; N \\ \diagdown \diagup\!\!\!\!\!\diagup \\ N \end{matrix}$$

$$\text{II)}\qquad \begin{matrix} -CH \\ \| \\ -C.N_3 \end{matrix} \;\twoheadrightarrow\; \begin{matrix} -C - N \\ \| \quad\; \| \\ -C \quad N \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{matrix}$$

Con sostanze a legame etilenico si sono invece costantemente ottenuti composti di addizione, una prova che, a differenza dell'anello del diazometano, la diazoimmide si addiziona integralmente senza rottura del nucleo, la quale avviene in un secondo tempo della reazione, semprechè si trovino nella nuova molecola delle valenze ancora non sature.

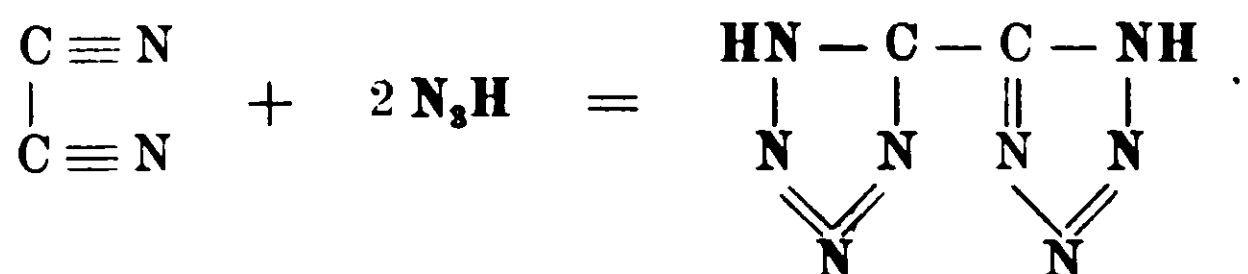
E, difatti, dall'etere dell'acido isosolfocianico, ad esempio non può formarsi secondo quanto si è esposto sopra, un derivato dell'ossitetrazolo, com'era da aspettarsi in seguito ad un meccanismo di reazione uguale a quello del diazometano:

$$R.N:CO \quad + \quad N_3H \quad = \quad \begin{array}{c} RN - CO \\ | \qquad | \\ N \quad\; N \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \end{array}$$

ma si ottiene la corrispondente azide:

$$R.NH.CO.N_3$$

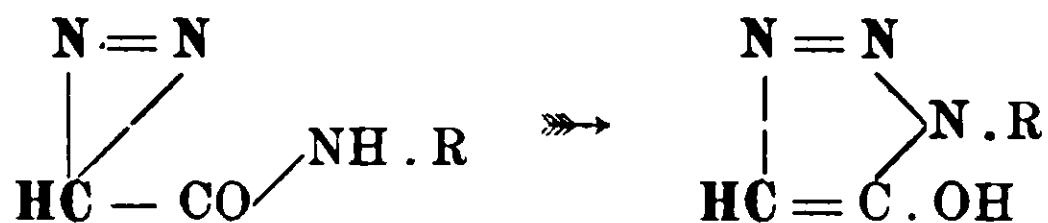
la quale costituisce l'unico prodotto della reazione, quando, in soluzione eterea, si fanno reagire ambedue le sostanze.

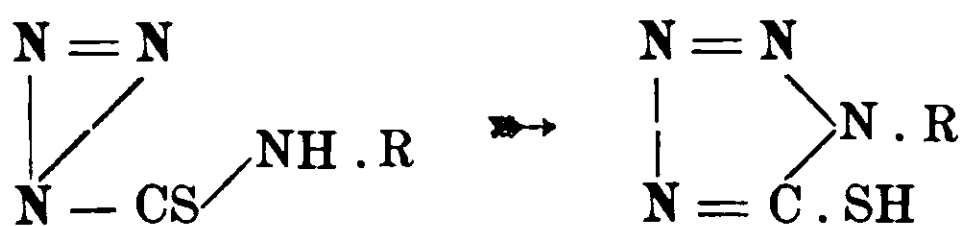
In quanto mancano nella nuova molecola che ha preso origine legami non saturi, non risulta possibile un'isomerizzazione del gruppo triazo $—N_3$, laddove, dal cianogeno ad esempio, si è potuto ottenere il bis-tetrazolo, fin'ora non conosciuto:

$$\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{array} \quad + \quad 2\,N_3H \quad = \quad \begin{array}{c} HN - C - C - NH \\ | \qquad | \qquad \| \qquad | \\ N \quad\; N \qquad N \quad\; N \\ \diagdown\!\!\diagup \qquad\quad \diagdown\!\!\diagup \\ N \qquad\qquad\quad N \end{array}$$

effettuandosi così la graduale chiusura dei due anelli.

L'interessante trasformazione che in presenza di alcali mostrano le azidi di alcuni derivati degli acidi tiocarbammici, mette ancora più in rilievo l'analogia di comportamento già ricordata, dei due anelli del diazometano e della diazoimmide. I quali, anche nei rispettivi derivati, tendono a formare sistemi più stabili, con l'addizione di altri atomi.

Mentre, difatti, la diazoimmide ed alcuni suoi derivati si trasforma per semplice spostamento dell'idrogeno immidico e dei legami in derivati dell'ossi-osotriozolo:

$$\begin{array}{l} N = N \\ | \;\; \diagup \\ HC - CO \diagup^{NH.R} \end{array} \quad \twoheadrightarrow \quad \begin{array}{l} N = N \\ | \qquad \rangle N.R \\ HC = C.OH \end{array}$$

le azidi degli acidi tiocarbammici, anche dall'A. per la prima volta ottenuti, subiscono un processo d'isomerizzazione molto simile, col quale prendono origine derivati della solfotetrazolina:

$$\begin{array}{c} N=N \\ |\ \ / \\ N-CS \end{array} \!\!\diagup NH.R \;\twoheadrightarrow\; \begin{array}{l} N=N \\ |\quad\ \ \rangle N.R \\ N=C.SH \end{array}$$

Le reazioni fin'ora eseguite dall'A. possono così raggrupparsi:

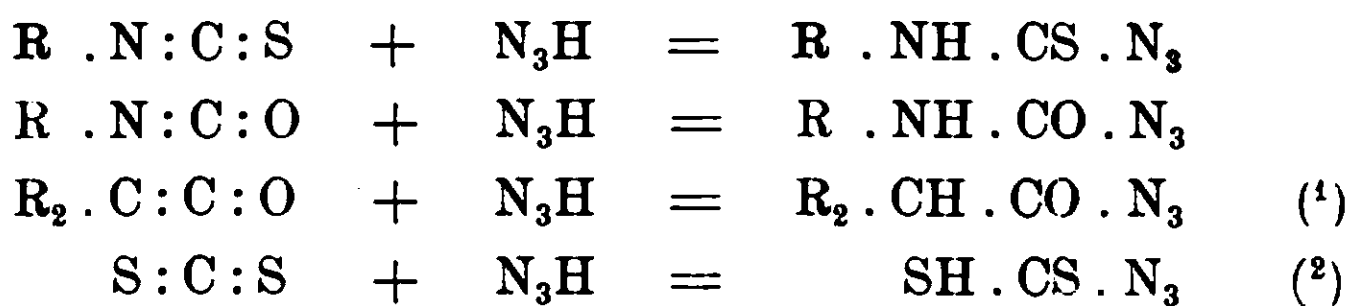
I) formazioni di azidi:

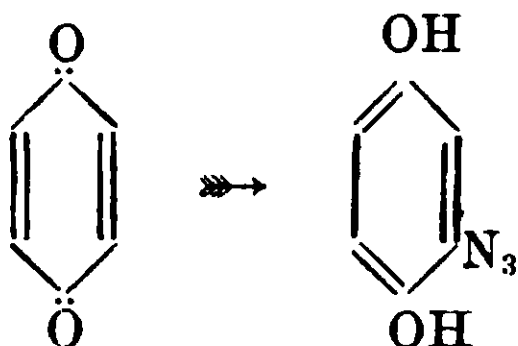
a) da sostanze con doppio legame contiguo: eteri dell'acido isosolfocianico ed isocianico, cheteni e solfuro di carbonio;

$$R.N:C:S + N_3H = R.NH.CS.N_3$$

$$R.N:C:O + N_3H = R.NH.CO.N_3$$

$$R_2.C:C:O + N_3H = R_2.CH.CO.N_3 \quad (^1)$$

$$S:C:S + N_3H = SH.CS.N_3 \quad (^2)$$

b) da sostanze con legame etilenico: chinone;

$$\text{chinone } (O,\ O) \twoheadrightarrow \text{idrochinone azido } (OH,\ OH,\ N_3)$$

II) formazione degli anelli del tetrazolo e dell'osotriazolo:

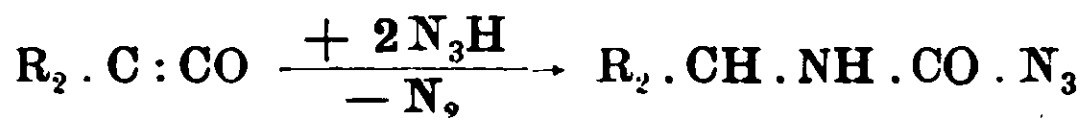
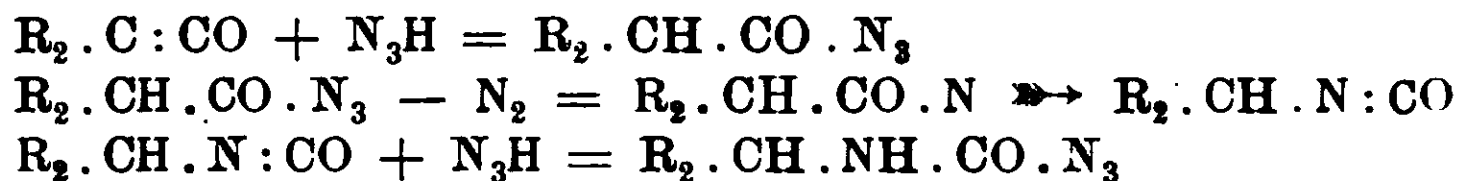
c) da sostanze contenenti un atomo di carbonio bivalente: carbilammine;

(1) L'azide per la facile decomponibilità non si è potuta isolare, perchè perde lentamente due atomi di azoto e si trasforma nel corrispondente isocianato, il quale poi si addiziona all'acido azotidrico in eccesso per formare l'azide dell'acido carbammico.

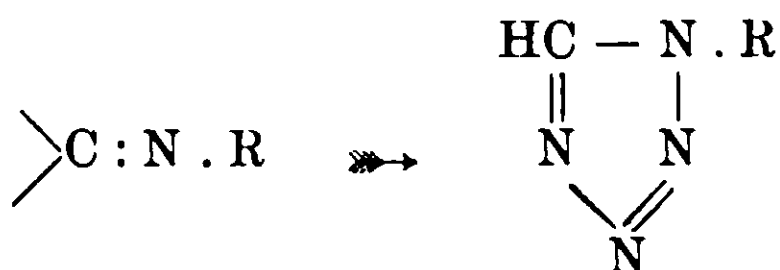
$$R_2.C:CO + N_3H = R_2.CH.CO.N_3$$

$$R_2.CH.CO.N_3 - N_2 = R_2.CH.CO.N \twoheadrightarrow R_2.CH.N:CO$$

$$R_2.CH.N:CO + N_3H = R_2.CH.NH.CO.N_3$$

$$R_2.C:CO \xrightarrow[-N_2]{+2N_3H} R_2.CH.NH.CO.N_3$$

Con questa reazione si è effettuata l'introduzione di un atomo di azoto fra due di carbonio.

(2) Le esperienze eseguite col solfuro di carbonio non sono state pubblicate, perchè interrotte con la chiamata alle armi dell'A.

$$\rangle C:N.R \longrightarrow \begin{array}{c} HC-N.R \\ \| \quad\;\; | \\ N \quad\;\; N \\ \searrow\!\!\!\swarrow \\ N \end{array}$$

d) da sostanze con triplo legame fra carbonio e azoto: cianogeno, bromuro di cianogeno ed etere cianoformico;

(v. formula sopra)

e) da sostanze con legame acetilenico: acidò acetilendicarbonico, acido propiolico, acido propargilico.

(v. formula sopra).

Sul peso molecolare di alcuni sali sciolti nell'uretano.

Nota di G. BRUNI.

In uno degli ultimi fascicoli del Journal de Chimie physique (1) il signor M. Stuckgold ha pubblicato un lavoro sulle proprietà dell'uretano etilico come solvente per alcuni sali. In esso egli conclude che l'uretano è un solvente dotato di forte potere dissociante, e ciò sia in base a misure di conduttività, sia in base a misure crioscopiche.

Se il signor Stuckgold avesse esaminato la letteratura dell'argomento, si sarebbe accorto che egli era stato preceduto, almeno per ciò che riguarda l'impiego dell'uretano come solvente criscopico di sali metallici. Così N. Castoro (2) lo aveva già impiegato per determinare il peso molecolare di alcuni sali metallici. Più tardi io e A. Manuelli (3) vi sciogliemmo cloruro manganoso, cloruro cobaltoso e

(1) Tome **15**, N. 4, 31 déc. 1917, 502-516.
(2) Gazz. chim. ital. *28*, II, 317 (1898).
(3) Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, N. 33, 601.

cloruro rameico, trovando per gli ultimi due pesi molecolari affatto normali e per il cloruro manganoso valori del 10 per cento inferiori al teorico.

Questo fatto ha richiamato la mia attenzione sui risultati delle esperienze crioscopiche del signor Stuckgold la cui esattezza mi parve subito assai dubbia. Questo autore comincia col verificare la costante crioscopica determinata da Eykman ($K = 51,4$); a questo scopo egli compie tre determinazioni ciascuna ad una sola concentrazione con naftalina, urea e nitrotoluolo (non è detto quale dei tre isomeri) trovando rispettivamente $K = 53,5$; $52,7$; $53,4$. Come media fra questi valori e quello di Eykman prende $K = 52,8$. Anzitutto nei dati relativi all'urea è incorso evidentemente un grossolano errore di scrittura o di stampa. Infatti, se l'abbassamento del punto di congelamento è 0,053, la concentrazione deve essere 0,06 per cento, anzichè 6,0 come è indicato. Indipendentemente da questo debbono essere incorsi nel calcolo piccoli errori numerici, perchè io dai dati stessi di S. deduco per $K = \frac{M\Delta}{c}$ risp. 54,3; 53,0; 54,1.

Dopo ciò Stuckgold procede a determinare il peso molecolare dei ioduri di ammonio, potassio e rubidio, e dà i risultati che qui appresso si riportano:

	Concentraz.	Δ	P. mol. trovato	Grado di dissociaz. α
$NH_4I = 145$	0,76	0,347	115,4	0,25
»	0,30	0,147	110,0	0,31
$KI = 166$	0,055	0,031	94	0,76
»	0,075	0,041	97	0,71
$RbI = 205$	0,04	0,012	177	0,15

Colpisce qui anzitutto il comportamento così diverso che avrebbero tre sali così simili fra loro come i tre ioduri studiati, fatto che appare assai inverosimile. Ma le ultime tre misure (quelle su KI e RbI) si riferiscono a concentrazioni e ad abbassamenti così minimi che non è possibile trarne conclusioni quantitative nemmeno approssimate. Stuckgold stesso lo riconosce esplicitamente (pag. 513), ma non si comprende perchè non abbia operato a concentrazioni più forti, mentre dalle sue stesse determinazioni di solubilità risulta che di quei sali possono aversi soluzioni enormemente più concentrate.

Mi è parso quindi necessario ripetere le determinazioni crioscopiche sul ioduro potassico a concentrazioni più elevate. Le esperienze furono eseguite nell'Istituto di Chimica generale di Padova dal dottor Mario Amadori che ringrazio vivamente.

L'uretano impiegato era un preparato Erba « purissimo per analisi » e fu ulteriormente purificato distillandolo a bassa pressione e poi cristallizzandolo quattro volte dal benzolo anidro per crioscopia. Fondeva costantemente a 49°. Il ioduro potassico era un prodotto Merck « purissimo per analisi » e fu riscontrato tale. Prima di impiegarlo fu seccato in stufa a 160°. Le determinazioni furono eseguite in corrente di aria secca. Come costante crioscopica ho tenuto il valore di Eykman K = 51,4.

Concentrazioni	Abbassamenti osservati	Pesi molecolari trovati
0,428	0°,15	146,6
1,524	0,52	150,6
0.725	0,25	149,0
2,358	0,80	151,5
0,933	0,32	149,8
2,850	0,97	151,0
2,000	0,68	151,2
3,966	1,34	152,1
	Media	150,2

Peso molecolare teorico KI = 166,0

Grado di dissociazione $\alpha =$ 0,10

Come si vede, il ioduro potassico è certamente dissociato in uretano: il grado di dissociazione però è assai inferiore non solo ai valori affatto inverosimili trovati da Stuckgold per questo sale, ma anche a quelli dati pel ioduro ammonico. Esso è piuttosto quasi identico a quello che si avrebbe, secondo le misure mie e di Manuelli, pel cloruro manganoso ($\alpha = 0,11$).

Si potrebbe cercare di confrontare il valore trovato da noi con quello che si potrebbe dedurre dai valori della conduttività determinati da Stuckgold, ma non credo che questo confronto possa avere molta importanza, data la grande incertezza che lo stesso Stuckgold

ammette aversi nel calcolo del valore di Δ_∞ per la troppo grande conduttività propria del solvente.

Il sig. Stuckgold comunica poi i risultati di una determinazione crioscopica su soluzioni di salicilato di litio in uretano da cui risulta un peso molecolare doppio, e riferisce che, secondo osservazioni inedite del prof. Dutoit, questo sarebbe un comportamento generale dei sali di litio in solventi organici.

Il fatto è senza dubbio assai interessante, ma anche qui l'A. dimostra di non aver studiato la letteratura delle soluzioni non acquose. Se lo avesse fatto avrebbe trovato che questo comportamento fu scoperto nientemeno che ventidue anni fa da Zanninovich-Tessarin [1] nel laboratorio del prof. Nasini. Questo autore trovò infatti pesi molecolari quasi doppi pel cloruro di litio in acido acetico, ma d'accordo con osservazioni inedite di A. Hantzsch verificò che su questo comportamento hanno grande influenza piccole quantità di umidità presenti nel solvente.

Ricerche sul gruppo dei tellururi di bismuto.

Nota di M. AMADORI.

Accanto al solfuro di bismuto Bi_2S_3 rombico (bismutina), al seleniuro Bi_2Se_3 rombico (guanaiuatite), ed al tellururo Bi_2Te_3 romboedrico (tetradimite) esistono in natura e presentano uno speciale interesse un gruppo di minerali di forma romboedrica costituiti di bismuto e di tellurio insieme a zolfo e talora a selenio.

Con il nome *tetradimite* si indica, infatti, oltre al comune tellururo puro di bismuto, Bi_2Te_3, quei minerali che accanto al tellururo contengono una quantità variabile di corrispondente solfuro, Bi_2S_3, giungendo nella composizione ad una quantità massima all'incirca del rapporto 1S : 2Te. Questa composizione è abbastanza comune nei minerali naturali, e corrisponderebbe a quella di un composto $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$.

(1) Gazz. chim. it., *26*, I, 316-317 (1896).

Lo zolfo ed il tellurio si accompagnano al bismuto anche nella *grunlingite* la cui composizione si avvicina alla formula 3BiS . BiTe. La *joseite* oltre al bismuto, tellurio e solfo contiene una rilevante quantità di selenio ed ha una composizione prossima alla formula $Bi_3Te(S, Se)$.

La natura di questi minerali non è ben nota, ed il problema si presenta assai interessante soprattutto in ciò che riguarda le tetradimiti.

Infatti, mentre Berzelius ([1]) ritenne l'esistenza di un tellururo Bi_2T_3, e di un solfotellururo $Bi_2S_3 . 2Bi_2Te_3$, Rose ([2]) e Rammelsberg ([3]) considerarono il tellururo puro e gli altri minerali di composizione mista come miscele isomorfe delle forme romboedriche degli elementi Bi, Te, S, Se.

Genth ([4]), ammettendo l'esistenza di un composto del tipo Bi_2M_3, diede alle tetradimiti e alla joseite una composizione variabile secondo la formula $Bi_2(Te, Se, S, Bi)_3$. Questo autore avrebbe osservato forme cristalline rombiche di tetradimite.

Muthmann e Schröder ([5]) attribuirono alle tetradimiti da loro studiate la costituzione $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$; alla grunlingite la costituzione 3Bi S . Bi Te.

Anche il Groth ([6]) considerò da principio il tellururo come una miscela isomorfa di bismuto e di tellurio; in seguito riconobbe la possibilità dell'esistenza del tellururo e del composto solfotellururo, entrambi di forma romboedrica, non escludendo, in base ai dati di Genth, la possibilità che tellururo e solfotellururo possano cristallizzare in forma rombica, isomorfi al seleniuro ed al solfuro; caratteri cristallini assai prossimi alla tetradimite attribuì alla joseite, $Bi_3Te(S, Se)$ e alla grunlingite. Bi_4S_3Te. Ultimamente ([7]) il Groth ammette potersi trattare per la grunlingite di soluzioni solide di Bi Te e Bi S; per le tetradimiti conferma l'esistenza del composto $2 Bi_2 Te_3 . Bi_2 S_3$, di forma romboedrica, mentre ritiene che non si possa

(1) Pogg. Ann. (1824), I, 271.
(2) Gibb. Ann. *72,* 196 (1822).
(3) Mineralch. (1860), 4; (1875), 4; (1895), 4.
(4) Zeit. f, Kryst. *12,* 487 (1887); Am. Journ. Sc. *40,* 114 (1890).
(5) Zeit. f. Kryst. *29,* 144 (1898).
(6) Tabell. Uebersicht (1874), 8, 73; (1882), 12; (1889), 14; (1898), 13.
(7) Chemische Krystall. I, 143, 150 (1906).

fare alcuna precisa affermazione sulla forma cristallina del tellururo puro: egli si augura nuove ricerche su questo gruppo di minerali, la cui natura non è ben definita.

Il Dana ([1]) attribuisce alle varie tetradimiti, $Bi_2(Te, S)_3$, forma cristallina romboedrica e ne distingue due varietà: l'una che non contiene solfuro: Bi_2Te_3, l'altra che contiene solfuro: $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$; alla joseite, di composizione dubbia, e alla grunlingite, $Bi(Te, S)$, attribuisce caratteri cristallini simili a quelli delle tetradimiti.

L'Hintze ([2]) pure riunisce in un sol gruppo le diverse specie di tetradimite, la joseite e la grunlingite, non essendo possibile, come afferma, una precisa classificazione.

Quantunque appaia di per sè da rigettare l'ipotesi considerante la tetradimite come miscela isomorfa degli elementi, ricorderò che anche recenti studi termici, come vedremo più avanti, hanno dimostrato che nessun rapporto di isomorfismo esiste tra bismuto da una parte e solfo, selenio, tellurio dall'altra. In tutti e tre i casi si nota invece la formazione di un composto del tipo Bi_2M_3 ($M = S, Se, Te$); questo composto è dello stesso tipo di quelli che si trovano in natura nella bismutina, nella guanaiuatite, nelle tetradimiti.

A questo proposito è opportuno fin d'ora osservare che non si ha alcun accenno a formazione di composti del tipo BiM o del tipo Bi_3M_2, i quali sarebbero i presunti componenti binari della grunlingite e della joseite: ciò non esclude *a priori* la possibilità che i composti ternari corrispondenti si possano formare nel sistema ternario.

Per quanto riguarda il comportamento reciproco dei solfuri, seleniuri e tellururi in genere ricorderò che mentre tra i due primi esiste generalmente isomorfismo perfetto, tra essi ed il tellururo l'isomorfismo ha luogo in rapporti assai limitati. Nel caso dei derivati del bismuto, ciò potrebbe presumersi ad esempio anche dalla stessa forma cristallina che è rombica per il solfuro ed il seleniuro, romboedrica per il tellururo.

Le tetradimiti che accanto al tellururo contengono il solfuro, potrebbero essere ritenute costituite da miscele isomorfe di tellururo con solfuro dovute ad un isodimorfismo dei componenti: certo i limiti di miscibilità appaiono troppo lati.

([1]) System of Mineralogy, 1892, 39; First Appendix, 1899, 31.
([2]) Handbuch der Mineralogie, I, 402 (1899).

Più verosimile sarebbe ritenere l'esistenza di un composto tra solfuro e tellururo di bismuto $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$: questa composizione infatti, è quella che più comunemente si incontra nei solfotellururi naturali.

Ammessa l'ipotesi della formazione del composto $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$ dobbiamo chiederci in quale relazione esso si trova con i componenti ed in special modo con il tellururo, e di quale natura sieno quei minerali di composizione intermedia al tellururo ed al composto. Se si vogliono considerare come miscele isomorfe non potrebbero esserlo tra tellururo e solfuro, ma tra tellururo e composto.

Passando alla grunlingite e alla joseite si deve notare che questi minerali si scostano nella loro composizione dalle tetradimiti e si avvicinano a quella di altri presunti composti; tuttavia, come generalmente vien fatto osservare, essi hanno caratteri cristallini assai prossimi a quelli delle tetradimiti. Per la grunlingite e per la joseite dovremmo in parte ripetere quanto abbiamo osservato per le tetradimiti: nell'isomorfismo che in genere si nota tra solfuri e seleniuri si può avere per la joseite una spiegazione della parziale sostituzione tra solfo e selenio.

Per cercare di risolvere le questioni ora poste, ho istituito alcune ricerche che tendono a stabilire la natura di quei minerali e le loro possibili condizioni di formazione.

Le ricerche qui riferite riguardano lo studio termico e micrografico del sistema tellururo-solfuro che interessa in special modo per la tetradimite e delle miscele comprese nel campo Bi — Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 — in cui giacciono gli altri solfotellururi.

La formazione del solfuro e del tellururo di bismuto alla solidificazione e le singole miscele del solfuro e del tellururo con il bismuto vennero già studiate in ricerche termiche e micrografiche.

Mönkemeyer [1] per il sistema bismuto-tellurio stabilì la formazione del composto Bi_2Te_3 caratterizzato da un massimo nella cristallizzazione. La temperatura di solidificazione del tellururo fu stabilita a 573°, quella del bismuto a 267°. Il tellururo forma con il bismuto una miscela eutettica che solidifica secondo Mönkemeyer a 261° ed ha una composizione assai prossima a quella del bismuto.

[1] Zeit. f. an. Chem. *46*, 419 (1905).

Aten (1) per il sistema bismuto-solfo non riuscì ad uno studio completo, perchè per le temperature elevate che si devono raggiungere per la fusione lo zolfo in parte subblima. Dal bismuto puro potè giungere a una concentrazione di 52,5 % S (inizio cristallizzazione: 760°). Le sue ricerche termiche e micrografiche mostrano però che, quantunque non si possa raggiungere la formazione e la cristallizzazione del composto Bi_2S_3 puro, si può ritenere che esso si formi e si separi dalle miscele fuse studiate; la temperatura di cristallizzazione del solfuro puro è superiore a 800°. Il bismuto solidifica, secondo Aten, a 277° e forma con il solfuro un miscuglio eutettico che solidifica a 272° ed ha pure una composizione assai prossima a quella del bismuto.

Sistema binario: Bi_2Te_3 — Bi_2S_3.

Il tellururo di bismuto adoperato in queste ricerche veniva preparato per fusione dei due elementi e cristallizzava a 575°.

Il solfuro di bismuto veniva ottenuto mescolando i due elementi nel rapporto voluto; venne anche impiegato il trisolfuro ottenuto per precipitazione.

Il solfuro di bismuto puro non fu portato a fusione per la accennata scomposizione che subisce. Lo studio del sistema solfuro-tellururo fu però possibile per concentrazioni da 0 a 85 % solfuro senza avere una decomposizione tale da influire sui risultati delle esperienze. Anche l'analisi delle masse fuse e solidificate provò che l'alterazione non ha luogo in modo apprezzabile.

Le miscele vennero fuse in provette di vetro in corrente di gas azoto. La massa adoperata era di 25 gr.

(1) Zeit. f. an. Chem. *47,* 387 (1905).

TABELLA I.

% peso Bi_2S_3	% molec. Bi_2S_3	Inizio di crirtallizzazione	ARRESTO EUTETTICO	
			Temperatura	Durata per 25 gr.
0	0	575°	—	—
1.94	3	—	570°	370″
3.93	6	?	570	350
6.65	10	584	570	295
13.83	20	598	570	200
21.57	30	610	570	130
24.30	33.3	612	570	70
29.96	40	614	570	50
34.43	45	615	750	20
39.10	50	615	—	—
49.04	60	642	614	170
59.96	70	670	614	120
65.82	75	685	614	90
78.43	85	712	612	50
100	100	?	—	—

Le ricerche termiche provano la formazione di un composto in rapporti equimolecolari fra il tellururo ed il solfuro di bismuto: $Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$.

La temperatura di solidificazione del composto è 615°: esso forma con il tellururo un miscuglio eutettico che ha la composizione di

circa 3 %₀ mol. Bi_2S_3 e solidifica a 570°; con il solfuro forma un miscuglio eutettico che ha una composizione ed una temperatura di solidificazione assai prossima alla propria. L'eutettico composto-tellururo si estende all'incirca fino ai componenti. L'eutettico composto-solfuro si estende dal composto verso il solfuro; nell'ultimo tratto lo studio del sistema non fu compiuto per la scomposizione del solfuro nelle miscele; è tuttavia presumibile dalle durate dell'arresto eutettico che questi si approssimi assai al solfuro.

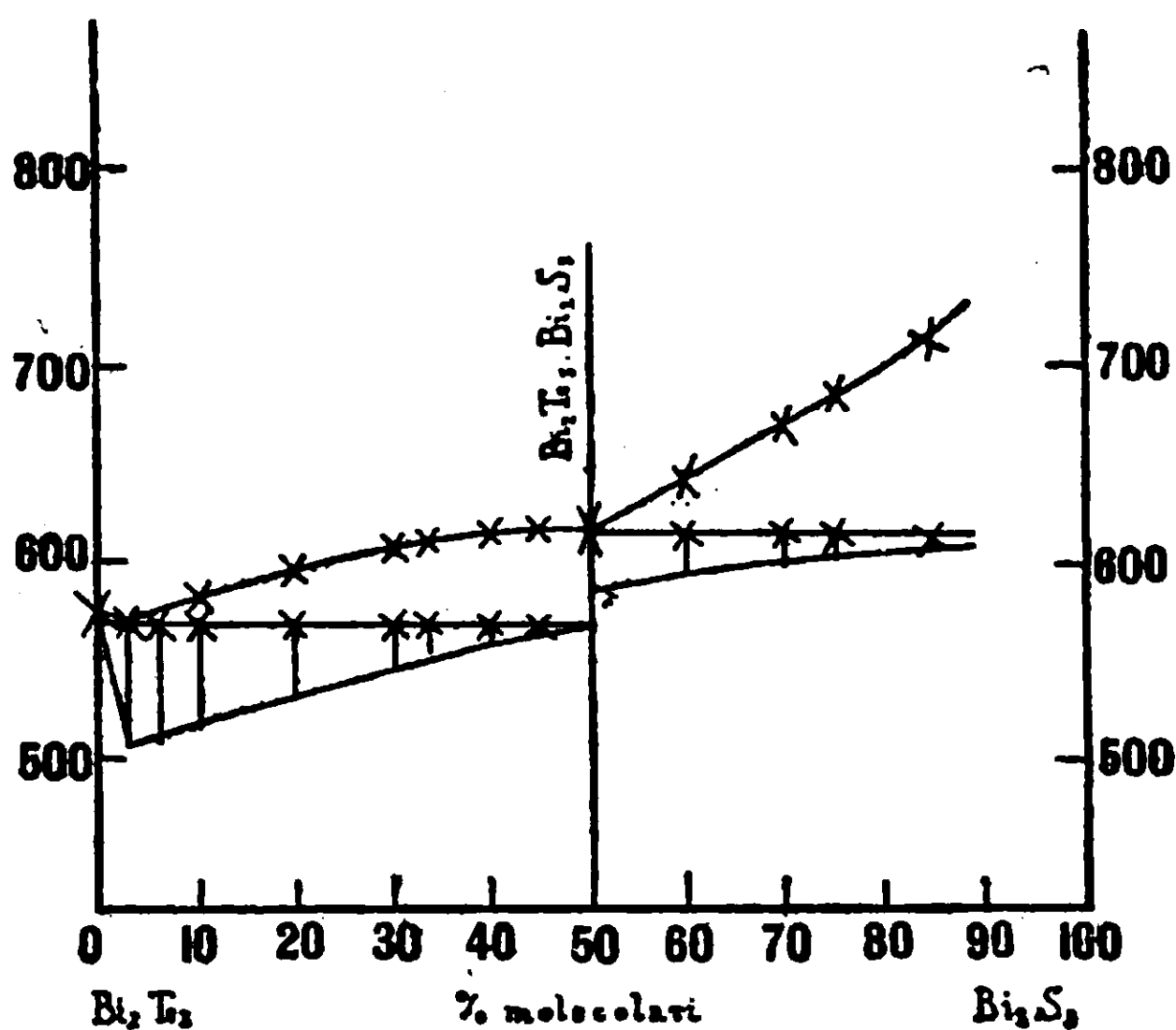



Fig. 1.

Nessun'altra variazione termica si osservò nel raffreddamento fino a 200° sì da presupporre un qualche fenomeno in seno alla massa solidificata, come ad esempio trasformazioni, scomposizione o formazione di altro composto.

Le ricerche micrografiche fatte sulle masse solidificate confermano quanto risulta dalle ricerche termiche ed è stato sopra esposto.

I masselli non si prestano molto bene ad essere levigati, perche assai teneri e facilmente sfaldabili: caratteristica questa comune anche ai minerali naturali. L'intacco fu eseguito con soluzioni di cloruro ferrico in acido cloridrico aumentandone la concentrazione con l'aumento in contenuto di solfuro nelle miscele.

L'aspetto delle leghe così intaccate è assai evidente anche ad occhio nudo o con piccolo ingrandimento con lente. L'ingrandimento delle micrografie a luce riflessa di cui è dato l'aspetto fotografico nella tavola finale è di 70 diametri per la micrografia del composto, di 35 diametri per le rimanenti.

La micrografia della miscela a 50 % mol. ha un aspetto omogeneo di cristalli di $Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$. Nelle micrografie a 10, 33,33, 45 mol. Bi_2S_3 si nota il deposito primario del composto accanto al deposito eutettico composto-tellururo. Le micrografie a 60, 85 % mol. Bi_2S_3 mostrano il deposito primario del solfuro, e il deposito eutettico composto-solfuro.

Sistema ternario : Bi — Bi_2Te_3 — Bi_2S_3.

I tre sistemi binari che limitano la parte del sistema ternario bismuto-tellurio-zolfo che qui trattiamo sono noti.

Ho già accennato al modo come si comportano le miscele Bi — Bi_2Te_3 studiate da Mönkemeyer e le miscele Bi — Bi_2S_3 studiate da Aten. Il sistema Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 è quello ora esposto.

Fa parte del sistema ternario anche il pseudobinario: $Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$ — Bi. I dati termici riferentisi a questo sistema sono intercalati agli altri nella tabella complessiva : essi si possono facilmente rilevare, essendo nelle miscele relative uguale la quantità di tellurio e di zolfo: risulta la formazione di un eutettico pseudobinario che solidifica a 260°, di composizione assai prossima a quella del bismuto : il bismuto solidifica a 268°.

TABELLA II.

% atomici			Inizio di cristallizzazione	Entettico binario	Eutettico ternario	Durata degli arresti per 25 gr.
Bi	S	Te				
40	60	—	?	—	—	—
»	51	9	712	612	—	50'
»	45	15	685	614	—	90
»	42	18	670	614	—	120
»	36	24	642	614	—	170
»	30	30	615	—	—	—
»	27	33	615	570	—	20
(T) »	24	36	614	570	—	50
»	20	40	612	570	—	70
»	18	42	610	570	—	130
»	12	48	598	570	—	200
»	6	54	584	570	—	290
»	3.6	56.4	?	570	—	350
»	1.8	58.2	—	570	—	370
»	0	60	575	—	—	—
45	44	11	680	560	256	20
»	33	22	648	578	258	25
»	27.5	27.5	600	258	—	20
»	22	33	604	508	256	30
»	11	44	582	540	258	20
50	42.5	7.5	670	496	258	40
(G) »	37.5	12.5	648	534	260	50
»	30	20	610	558	260	50
»	25	25	576	260	—	50
»	20	30	578	450	258	40
»	10	40	560	520	256	40
55	36	9	638	468	258	50
»	22.5	22.5	540	260	—	60
»	15	30	544	448	260	60
60	30	10	610	476	260	80
»	24	15	576	505	260	120
(J) »	20	20	520	260	—	120
»	13.33	26.66	516	418	260	100
»	8	32	508	458	258	70
70	25	5	574	412	258	130
»	20	10	538	455	560	170
»	15	15	472	260	—	190
»	10	20	465	372	260	140
»	5	25	458	420	260	130
80	15	5	495	388	260	210
»	12	8	470	418	260	230
»	8	12	425	274	260	260
»	5	15	416	350	260	230
90	7.5	2.5	458	310	260	300
»	5	5	360	260	—	330
»	2.5	7.5	332	276	260	290
100	0	0	368	—	—	—

Nella tabella sono riportati nuovamente i dati termici che riguardano il sistema $Bi_2S_3 — Bi_2Te_3$, riferendo la composizione delle miscele ai tre componenti ternari tellururo-solfuro-bismuto. Il sistema binario corrisponde alle miscele ternarie contenenti 40 % Bi.

Ho ritenuto inutile ripetere lo studio dei sistemi binari studiati da Mönkemeyer e da Aten; dei dati di questi autori mi sono valso per la costruzione del diagramma: le temperature di solidificazione del bismuto e del tellururo di Mönkemeyer coincidono con le mie:

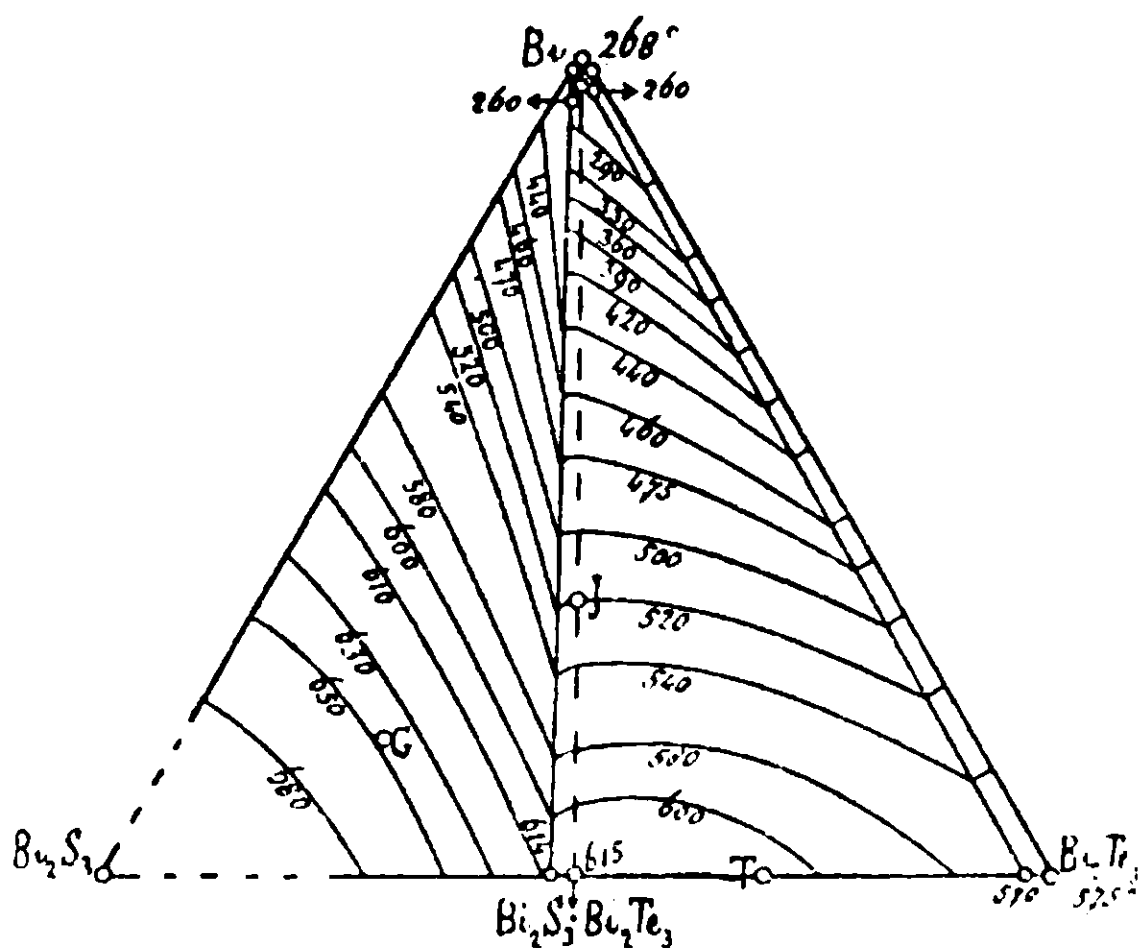



Fig. 2.

alquanto superiore è la temperatura di solidificazione del bismuto di Aten, ma questa differenza ed altre eventuali della stessa natura non portano differenze notevoli nel complesso.

Nelle miscele ternarie si nota in tutte l'inizio di cristallizzazione, la deposizione dell'eutettico binario e la deposizione dell'eutettico ternario.

Nel diagramma è rappresentato l'andamento generale del sistema; sono date per semplificazione le isoterme di cristallizzazione e linee di separazione dei depositi eutettici.

Gli eutettici binari si riuniscono in due eutettici ternari che nella temperatura di solidificazione e nella composizione poco differiscono dal bismuto puro.

La linea di separazione dell'eutettico binario $Bi_2S_3.Bi_2Te_3$ — Bi_2Te_3 corre assai prossima a quella di separazione del tellururo; la linea di separazione dell'eutettico binario $Bi_2S_3 . Bi_2Te_3$ — Bi_2S_3 praticamente coincide con quella di separazione del composto.

Nel diagramma, per maggior chiarezza della rappresentazione, le curve di separazione degli eutettici binari tra composto e tellururo e tra composto e solfuro sono tracciate più distanti dalle linee di separazione del tellururo e del composto di quanto in realtà sia. Così pure la composizione degli eutettici binari e ternari intorno al bismuto è molto più prossima alla concentrazione del bismuto di quanto non appaia nel diagramma; devesi inoltre osservare che la loro posizione reciproca segnata nella figura è arbitraria, poichè non può venir stabilita dalle esperienze, trattandosi di un campo assai ristretto che ha una composizione ed una temperatura di solidificazione assai prossime a quelle del bismuto.

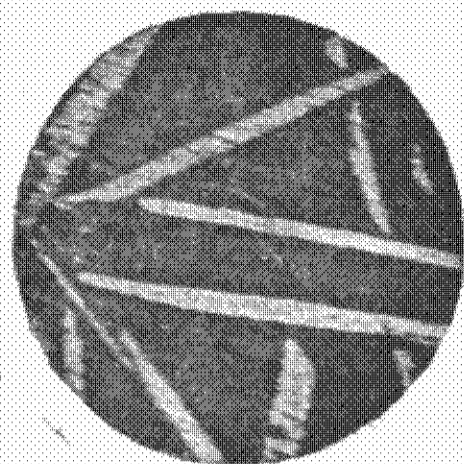
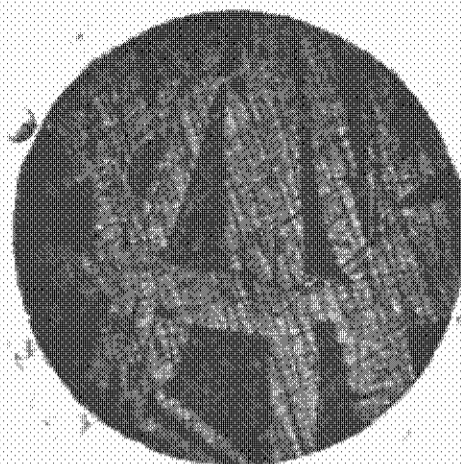
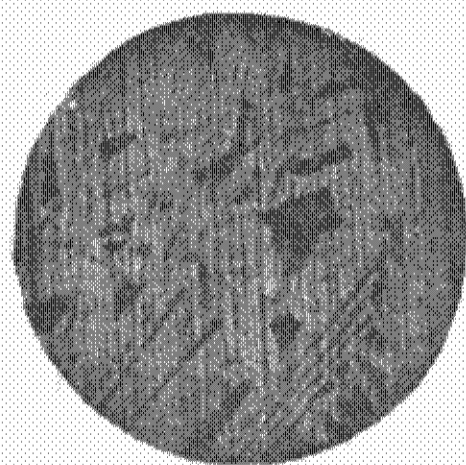
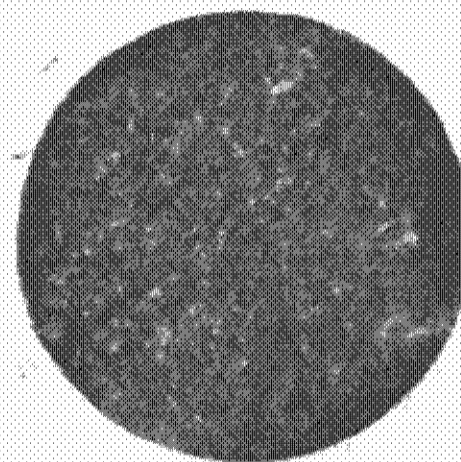
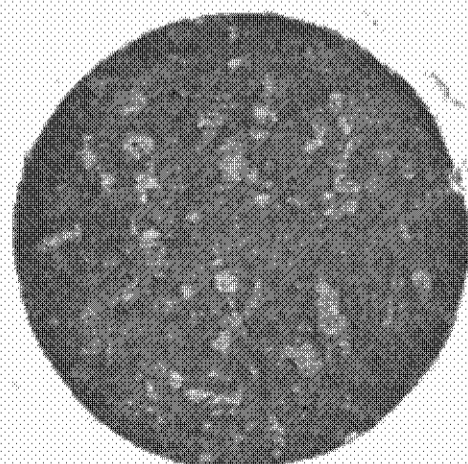
Nella tabella e nel diagramma sono segnate con T, G, J le composizioni cui corrispondono le tetradimite, la grunlingite e la joseite. Come nelle precedenti, anche in queste ricerche non si ha alcun fenomeno che accenni alla formazione di composti ad esse corrispondenti, o che comunque spieghi la natura di detti minerali.

CONCLUSIONI

Dalle ricerche termiche e micrografiche sulle miscele di tellururo e di solfuro di bismuto risulta che non esiste alcun rapporto di isomorfismo tra tellururo e solfuro, ma formazione di un composto in rapporti equimolecolari $Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$.

Tra questo composto, il tellururo, il solfuro ed il bismuto per solidificazione delle miscele fuse non si ha separazione di nuovi composti, nè si manifesta alcun rapporto di isomorfismo.

Nelle condizioni di esperienza seguite, per via termica, si può affermare che non si hanno fenomeni ai quali si possa attribuire la formazione di sostanze analoghe alla tetradimite, alla grunlingite e alla joseite, o che comunque spieghino la loro natura.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

I
90 % mol. Bi_2Te_3
10 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.

II
66.66 % mol. Bi_2Te_3
33.33 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.

III
55 % mol. Bi_2Te_3
45 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.

IV
50 % mol. Bi_2Te_3
50 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 70 diam.

V
40 % mol. Bi_2Te_3
60 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.

VI
15 % mol. Bi_2Te_3
85 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.

Sulla eterificazione in soluzione acquosa.

Nota di ATTILIO PURGOTTI.

Espongo in questa nota il risultato di alcune esperienze eseguite per constatare se l'eterificazione avviene in soluzione acquosa anche molto diluita; entro quali limiti, e se è influenzata dall'aggiunta di varie sostanze e specialmente dagli acidi.

Ho esperimentato con miscugli di alcool ed acido acetico in proporzioni molecolari, diluendoli in un volume e mezzo o due di acqua, sia da soli, che in presenza di acidi, o in presenza di cloruro di sodio, o di ambedue.

Con l'aggiunta di cloruro di sodio si forma un mezzo in cui l'etere acetico è insolubile e l'equilibrio della reazione si sposta aumentando ed accelerando la formazione dell'etere. Infatti in queste condizioni l'etere si separa dalla soluzione acquosa formando alla superficie uno strato che aumenta gradatamente.

Ho compiuto esperienze quantitative per verificare l'andamento dell'eterificazione ed esperienze qualitative per stabilire quali sostanze hanno più o meno influenza sul fenomeno.

Nel primo caso mi sono servito di un miscuglio di acido acetico ed alcool come sopra si è detto in proporzioni molecolari cui ho aggiunto soluzioni normali di acido solforico o cloridrico in volume circa doppio del miscuglio alcool ed acido acetico aggiungendo in alcuni saggi cloruro di sodio.

Ho dosato con soluzioni normali di potassa l'acidità su 10 cc. del miscuglio appena formato, prelevandone poi per ulteriori saggi una stessa quantità e dosandovi l'acidità ogni 24 ore.

Ho constatato una diminuzione di acidità e la differenza fra i cc. di potassa impiegati nel primo saggio e quelli impiegati nei susseguenti mi rappresenta la quantità, in potassa, di acido acetico eterificato.

Nell'altra serie di esperienze qualitative mi sono giovato del fatto accennato, che in soluzioni sature di cloruro di sodio l'acetato di etile a mano a mano che si forma si separa alla superficie di esse.

Ho tenuto conto del tempo necessario per l'inizio della formazione di questo strato per notare l'influenza di diversi acidi ed altre sostanze sull'andamento della eterificazione, che come vedremo può essere o accelerata o ritardata.

I.

Si mescola acido acetico glaciale ed alcool a 90^0 in proporzioni molecolari e di questo miscuglio si prelevano esattamente due porzioni di 50 cc. ed una si mescola con 100 cc. di acqua e l'altra con 100 cc. di soluzione N di HCl.

Si determina l'acidità prelevandone 10 ce. subito ed in seguito ad intervalli di 24 ore.

TAVOLA I.

Miscuglio di acido acetico e alcool cc. 50.

	H_2O cc. 100	HCl N. cc. 100	ORE
Acidità	29,8	36	
Eterificazione	—	—	
Acidità	29,8	32	24
Eterificazione	0,1	4	
Acidità	29,7	30,7	48
Eterificazione	0,2	5,3	
Acidità	29,6	30,3	72
Eterificazione	0,3	5,7	
Acidità	29,6	30,4	96
Eterificazione	0,3	5,6	
Acidità	29,7	30,3	120
Eterificazione	0,2	5,7	
Acidità	29,6	30,3	164
Eterificazione	0,3	5,7	
Acidità	29,6	30,3	168
Eterificazione	0,3	5,7	
Si aggiunge ClNa in polvere			
Acidità	29	25,8	192
Eterificazione	0,8	10,2	
Acidità	28,9	24,2	216
Eterificazione	1	11,8	
Acidità	28,7	23,4	240
Eterificazione	1,2	12,6	
Acidità	28,6	23	264
Eterificazione	1,3	13	
Acidità	28,4	22,8	288
Eterificazione	1,5	13,2	
Acidità	28,4	22,8	312
Eterificazione	1,5	13,2	
Acidità	28,4	22,8	336
Eterificazione	1,5	13,2	
Acidità	28,4	22,6	432
Eterificazione	1,5	13,3	

TAVOLA II.

Miscuglio di ac. acetico ed alcool cc. 50.

	H_2O cc. 100 1	H_2O + Cl Na cc. 100 2	SO_4H_2 N cc. 100 3	SO_4H_2 2N cc. 100 4	SO_4H_2 3N cc. 100 5	SO_4H_2 N + Cl Na cc. 100 6	Ore
Acidità. . .	30	30,1	36	42	47,9	36,2	
Eterificazione	—	—	—	—	—	—	
Acid. . . .	29,8	29,4	32,4	36,6	41,8	28,8	24
Eterif. . . .	0,2	0,7	3,6	5,4	6,1	7,4	
Acid. . . .	29,6	29,2	31,7	36	41,8	26,2	48
Eterif. . . .	0,4	0,9	4,3	6	6,1	10	
Acid. . . .	29,6	29,2	31	36	42	20,2	72
Eterif . . .	0,4	0,9	5	6	5,9	10	
Acid. . . .	29,6	29,1	31	36	41,8	25	96
Eterif . . .	0,4	1	5	6	6,1	11	
Acid. . . .	29,6	29	31	36,3	41,9	24,4	120
Eterif . . .	0,4	1,1	5	5,5	6	11,8	
Acid. . . .	29.6	28,9	31	36,2	41,8	24	164
Eterif . . .	0,4	1,2	5	5,8	6,1	12,2	
Acid. . . .	29,6	28,8	31	36,2	41,8	23,4	168
Eterif . . .	0,4	1,3	5	5,8	6,1	12,8	
Acid. . . .	29,6	28,6	31	36	41,8	22,8	192
Eterif . . .	0,4	1,5	5	6	6,1	13,4	

Si aggiunge ClNa ai N. 1-3-4-5

	1	2	3	4	5	6	Ore
Acid. . . .	29	28,5	27	31,4	35,2	22,2	211
Eterif . . .	1	1,6	9	10,6	12,7	14	
Acid. . . .	28,4	28,5	22	29,6	35,2	22,2	240
Eterif . . .	1,6	1,6	14	12,4	12,7	14	
Acid. . . .	28,5	28,3	22	29	34,5	22,3	264
Eterif . . .	1,5	1,8	14	13	13,4	13,9	
Acid. . . .	28,4	28,2	22	29	34,3	22,2	288
Eterif . . .	1,6	1,9	14	13	13,6	14	
Acid. . . .	28,4	28	22	28,9	34,2	22,1	312
Eterif . . .	1,6	2,1	14	13,4	13,6	14	
Acid. . . .	28,2	28	29,1	29	34,2	22,1	336
Eterif . . .	1,8	2,1	14,1	13	13,7	14,1	
Acid. . . .	28	27.9	22	28,5	34,2	22,1	432
Eterif . . .	2	2,2	14	13,5	13,7	14,2	

Dall'esame delle cifre sopra esposte risulta:

1. — Che l'eterificazione in soluzione acquosa avviene in proporzione molto tenue raggiungendosi l'equilibrio con l'eterificazione di circa 1, 2 °/₀ di acido acetico;

2. — Che l'aggiunta del cloruro di sodio alla stessa soluzione accelera ed aumenta di poco l'eterificazione raggiungendosi l'equilibrio con il 7 °/₀;

3. — Che l'aggiunta dell'acido cloridrico e solforico accelera ed aumenta considerevolmente l'eterificazione raggiungendosi abbastanza celeremente l'equilibrio con l'eterificazione di circa il 19 °/₀;

4. — Che aumentando la proporzione dell'acido l'eterificazione viene accelerata ma che il risultato finale è il medesimo raggiungendosi egualmente l'equilibrio con circa il 19 °/₀;

5. — Che l'aggiunta di cloruro di sodio alle stesse soluzioni aumenta ed accelera di molto l'eterificazione, determinando la separazione dell'etere alla superficie e raggiungendosi l'equilibrio con l'eterificazione del 45 °/₀ circa di acido acetico;

6. — Diminuendo la quantità d'acqua nel miscuglio in prova mescolando gr. 60 di ac. acetico con gr. 50 di alcool a 90°, 100 cc. di soluzione satura di cloruro di sodio e gr. 20 di acido solforico (Ds. 1,84) ho ottenuto, dopo ripetute lavature con acqua satura di cloruro di sodio e neutralizzazione con carbonato di sodio, gr. 55 a 60 di etere acetico equivalente ad un rendimento di circa 70 °/₀.

L'acido cloridrico e solforico agiscono dunque come catalizzatori.

II.

Nella seconda parte di queste ricerche ho voluto constatare se altri acidi ed altre sostanze sia minerali che organiche esercitassero questa funzione catalizzatrice.

A questo scopo a quantità equimolecolari di acido acetico e alcool, addizionate di soluzione satura di cloruro di sodio, una volta e mezzo il volume del miscuglio, venne aggiunto in ogni saggio la decima parte del peso molecolare della sostanza in esame.

Si osservò poi quanto tempo occorreva perchè alla superficie del liquido si separasse uno strato di etere acetico in confronto al tempo impiegato dai singoli saggi e da quello di una prova di confronto co-

stituita dal solo miscuglio ac. acetico, alcool, e soluzione di cloruro di sodio nell'identica proporzione che negli altri saggi.

TAVOLA III.

SOLUZIONI	Ore impiegate per la formazione dello strato di etere	
1 HCl.	17	Le ore impiegate sono state osservate approssimativamente perchè l'osservazione non poteva essere continua. Quindi per HCl-HBr-NO_3 N se vi erano piccole differenze di tempo possono essere sfuggite all'osservazione.
2 HBr	17	
3 NO_3H	17	
4 SO_4H_2	22	
5 $\frac{SO_4H_2}{2}$	41	
6 SO_4KH	63	
7 PO_4H_3	87	
8 BoO_3H_3	38 giorni	
Prova di confronto . .	38 »	

Le esperienze che seguono furono eseguite con sostanze organiche nel solito miscuglio e nelle proporzioni sopra indicate.

Come prova preliminare si collocarono alla temperatura ordinaria, poco al disotto di 15°, quattro saggi costituiti dal miscuglio, acido acetico, alcool e soluzione satura di sodio, con acido ossalico formico tartarico e cloracetico in bottiglie ben chiuse.

Nella prova con acido ossalico lo strato etereo si fermò in circa 24 ore.

Per l'acido cloracetico occorsero giorni 10 — Cost. Diss. 0,00155
Per » tartarico » » 14 » » 0.000970
Per » formico » » 22 » » 0,000214

Poichè il tempo di osservazione sembrò troppo lungo le prove che seguono furono collocate in stufa mantenendo la temperatura a circa 35°.

TAVOLA IV.

ACIDI			Costanti di dissociazione
Ossalico	ore	18	
Tartarico	»	96	0,000970
Citrico	»	180	0,000820
Malico	»	226	0,000395
Lattico	»	280	0,000138
Succinico	»	360	0,0000665 (1)
Gallico	»	600	—
Tannico	»	635	—
Tartrato acido di K	»	1530	—
FENOLI			
Acido picrico	»	36	—
Metacresolo	»	78	—
Ortocresolo	»	84	—
Paracresolo	»	104	—
Ortonitrofenolo	»	172	—
Fenolo	»	191	—
Resorcina	»	336	—
Idrochinone	»	352	—
Pirocatechina	»	366	—
Floroglucina	»	560	—
Pirogallolo	»	575	—
Prova di confronto	»	375	—

Dall'esame delle tavole soprascritte risulta:

1. — Che come precedentemente si è osservato la concentrazione del catalizzatore aumenta la velocità di eterificazione. Infatti l'acido solforico in proporzione doppia (Tav. III, n. 4) ha prodotto lo strato 22 ore prima del n. 5.

2. — Che il potere catalizzante degli acidi e in *rapporto al loro grado di dissociazione.*

(1) De Astis An. Ch. Appl. 1915, pag. 245.

Se questo fatto non è evidente per HCl, BrH, NO_3H che si comportano ngualmente, o che per lo meno le piccole differenze sono sfuggite all'osservazione, è manifesto invece per SO_4H_2 e sopratutto per SO_4H_2 mezzo normale che contiene la stessa quantità di idrogenioni che i precedenti.

È poi ancor più evidente se si confrontano i tempi impiegati dell'acido fosforico e borico il quale ultimo non esercita nessuna azione perchè lo strato si forma contemporaneamente a quello del saggio di confronto.

3. — Che anche i sali acidi, solfato acido di K, hanno azione catalizzante;

4. — Che gli *acidi organici agiscono pure come catalizzatori.* La loro azione è lenta a temperatura ordinaria (circa 15°), ma abbastanza rapida a circa 35° ad eccezione dell'acido ossalico che si comporta quasi come un acido minerale impiegando un tempo molto breve per produrre lo strato etereo;

5. — Che il loro potere catalizzante è evidentemente in rapporto con il loro grado di dissociazione, come lo mostra il confronto con la loro costante di dissociazione.

Infatti l'acido tartarico la cui costante è più elevata agisce più rapidamente degli altri dei quali il più lento è l'acido succinico la cui costante è la più piccola.

6. — Che l'acido gallico ed il tannico *ritardano l'eterificazione.* Infatti lo strato di etere si è prodotto in un tempo molto più lungo di quello impiegato dal saggio di confronto costituito dal solo miscuglio di acido acetico, alcool e cloruro di sodio.

Che il tartrato acido di potassio ritarda in misura molto grande l'eterificazione essendosi prodotto lo strato dopo 1530 ore mentre nella prova di confronto occorsero solamente 375 ore. Anzi esso agisce come anticatalizzatore poichè si oppone all'azione catalizzante degli acidi.

Infatti mentre l'acido ossalico in un ulteriore prova determinò la formazione dello strato etereo in circa 24 ore, ne occorsero 36 per una prova in cui all'acido ossalico si era aggiunto tartrato acido di K; ed in una prova con acido tartarico ritardò la formazione dell'etere di circa 30 ore.

Questo fatto è molto notevole se si tiene conto anche della tennissima solubilità del tartrato nel miscuglio in prova.

***

Per ciò che riguarda l'azione dei fenoli risulta che anche essi hanno potere catalizzante.

Ciò è interessante poichè tale potere si dimostra non esclusivo del carbossile.

1. — Risulta che il più attivo è l'acido picrico e quindi i cresoli e di questi il meta quindi l'orto ed il para, come era da prevedersi per la presenza dei gruppi nitrici ed alifatici;

2. — Che i fenoli bivalenti sono meno attivi dei monovalenti, e che i trivalenti si oppongono all'eterificazione comportandosi come l'acido gallico e tannico.

Dimostrato che gli acidi sia minerali che organici e che anche i fenoli agiscono cataliticamente nella eterificazione in soluzione acquosa sarebbe da stabilire quale sia il loro meccanismo di azione.

La costituzione però così differente delle sostanze catalizzanti esaminate non permette di arrivare ad una spiegazione o ipotesi di indole generale.

È certo che il grado di dissociazione delle sostanze impiegate ha grande influenza sulla reazione, come lo ha in altre, ad esempio, nella saponificazione per mezzo degli acidi, nell'inversione dello zucchero e nella saccarificazione dell'amido per opera degli acidi.

L'eterificazione catalitica in soluzione acquosa non può spiegarsi con la teoria di Williamson perchè l'eterificazione avviene in presenza di acqua e non solamente per azione dell'acido solforico.

Mi sembra importante rilevare ancora una volta la proprietà che hanno l'acido gallico, il tannico ed il tartrato acido di K sopratutto di ritardare l'eterificazione e quella del tartrato acido di ritardarla in presenza di catalizzatori.

Ciò potrebbe avere una certa importanza per i vini che sono più o meno ricchi di tannino e tartrato acido di K.

Mi sembra anche interessante rilevare che mentre gli acidi in soluzione acquosa esercitano come catalizzatori un'azione idrolizzante, non si avevano forse esempi di un comportamento in senso inverso come questo da me posto in evidenza.

Portici. — R. Scuola Superiore di Agricoltura, Lab. di Chimica Gen., Marzo 1918.

I. Ricerca e separazione dell'acido cloridrico in presenza degli acidi bromico e iodico. — II. Ricerca qualitativa e determinazione quantitativa degli acidi bromico e iodico in presenza di acido cloridrico, bromidrico e iodidrico.

Nota di ATTILIO PURGOTTI.

Nei trattati e numerosi manuali di analisi chimica, non si trova alcun cenno sulla ricerca dell'acido cloridrico in presenza degli acidi bromico e iodico, nè della ricerca di questi, in presenza dell'acido bromidrico e iodidrico, nè della loro determinazione quantitativa in presenza degli idracidi degli alogeni.

La probabilità di tali-determinazioni certo non è frequente specie per l'acido bromico; più importanti sono per l'acido iodico.

Generalmente uno dei caratteri che può far dubitare della loro presenza unitamente all'acido bromidrico e iodidrico è la formazione di bromo e iodo libero allorchè si acidificano le soluzioni in prova perchè come è noto HBr ed HI reagiscono con IO_3H e BrO_3H mettendo in libertà bromo e iodio.

È superfluo notare che altre sostanze ossidanti mettono in libertà nelle stesse condizioni bromo e iodo dai bromuri e ioduri e che quindi la reazione sopra indicata non è caratteristica.

Ella è sufficiente per il saggio di purezza dei bromuri e ioduri ma non è sufficiente per i miscugli un po' complessi.

Per la ricerca dell'acido iodico si ricorre a saggi separati con reazioni caratteristiche che però possono essere mascherate o impedite da altre sostanze presenti sia ossidanti che riducenti come ad esempio la reazione dell'acido solforoso.

L'acido bromico e iodico precipitano con nitrato di Ag ed il precipitato è insolubile in acido nitrico e molto solubile in ammoniaca anche molto diluita, riprecipitabile con acido nitrico e la soluzione ammoniacale anche molto allungata dà precipitato per aggiunta di bromuro di K.

Il bromato e lo iodato di argento si comportano esattamente come il cloruro di Ag sicchè data la loro presenza non è *possibile nel pre-*

cipitato argentico identificare l'acido cloridrico; di più non è possibile, sempre in detto precipitato, distinguerli dall'acido bromidrico e iodidrico e viceversa, tanto che si rinuncia al loro riconoscimento limitandosi a constatare l'esistenza del bromoione e iodoione sia che sia dato da BrH e IH o dalla decomposizione di BrO_3H e IO_3H.

Infatti nella nuova *Enciclopedia Chimica* diretta dal prof. Guareschi a pag. 121 del voi. II (Analisi Chimiea, ecc.) si legge;

« Non sono stati presi in eonsiderazione tali anioni (BrO_3', IO_3') « perchè non è facile la loro ricerca.

« Il bromato e iodato di Ag sono infatti insolubili in acqua e « nell'acido nitrico diluito come il cloruro e come esso di color « bianco, sono poco solubili in idrato di ammonio [1] come il bromuro « e ioduro.

« Ecco perchè nel processo anzi descritto si è avuto ricorso per « decomporre il precipitato prodotto dal nitrato di argento all'idro« geno solforato il quale agendo sul bromato e iodato li ha ridotti « dando acido bromidrico e iodidrico.

« Per tal modo si ha solo contezza degli anioni Br' e I': è sol« tanto in casi molto semplici che è possibile differenziare bromati e « iodati in presenza di bromuri e ioduri ».

Mi è sembrato dunque interessante poter trovare un metodo che permetta di identificare sicuramente *l'acido cloridrico in presenza di acido bromico e iodico* e stabilire con sicurezza la contemporanea esistenza dei ioni Br' — I' — BrO'_3 — IO_3'.

Il metodo che propongo si presta anche alla separazione per la determinazione quantitativa dell'acido bromico e iodico in presenza dell'acido cloridrico, bromidrico, e iodidrico e viceversa.

Esso è molto semplice e si basa sulla proprietà che ha l'idrato di sodio o di potassio, di attaccare a freddo il bromato e lo iodato di argento mentre che il cloruro, il bromuro e lo ioduro rimangono inalterati.

Si tratta dunque la soluzione in prova con nitrato di Ag ed il precipitato insolubile in acido nitrico raccolto e lavato si pone in digestione a freddo per qualche minuto con la soluzione d'idrato alcalino mescolando accuratamente. Come si è detto il bromato e iodato

[1] Ciò non è esatto perchè ho constatato che il bromato e iodato di Ag sono assai solubili in ammoniaca anche diluita quasi come il cloruro di Ag.

di Ag vengono trasformati nei corrispondenti sali alcalini i quali (bromato e iodato) passano in soluzione.

Si separa la soluzione, si lava diligentemente; e nel precipitato si ricerca il Cl' — Br' — I'; nella soluzione BrO_3' — IO'_3 (1).

A questo scopo la soluzione viene acidificata con acido cloridrico in eccesso, e posta in tubo da saggio, vi si aggiunge uno o due cc. di solfuro di carbonio e vi si fa cadere con precauzione goccia a goccia la soluzione di acido solforoso e si dibatte il liquido vivamente.

Se è presente l'acido *bromico* si ottiene nel solfuro di carbonio la nota colorazione gialla o gialla-arancia del Bromo, se è presente l'acido *iodico* quella violetta dello iodo.

Se sono presenti tanto l'acido bromico che lo iodico si manifesta il fenomeno inverso di quello che si ottiene quando si aggiunge cloro ad un miscuglio di acido bromidrico e iodridico.

Aggiungendo perciò con precauzione l'acido solforoso si ottiene dapprima la colorazione gialla del bromo, che per ulteriore aggiunta di acido solforoso scompare e subentra quella violetta dello iodo.

Se nel precipitato argentico dei bromati, iodati e idracidi degli alogeni si trovassero anche i sali di argento degli acidi del cianogeno questi non ostacolano la ricerca sopradetta, perchè il solfocianuro di Ag ed il ferrocianuro non sono attaccati dall'idrato di sodio o potassio freddo; il cianuro lo è leggermente e solamente il ferricianuro è decomposto. Ma la presenza di piccole quantità di cianuro e anche di forti quantità di ferricianuro alcalino non impediscono la reazione, solo si richiede una aggiunta un po' più copiosa di acido solforoso.

***

La determinazione quantitativa dell'acido bromico e iodico, in presenza di acido iodidrico e bromidrico si effettua valendosi dello

(1) Il precipitato ora costituito da solo cloruro, bromuro e ioduro di Ag si tratta col noto metodo: cioè, riduzione del precipitato con zinco metallico, ricerca in parte della soluzione dei ioni Br' e I' con acqua di cloro e solfuro di carbonio; riprecipitazione di un'altra parte della soluzione con nitrato di Ag, separazione del cloruro di Ag con ammoniaca molto diluita (ammoniaca dei reattivi un volume acqua tre) ed identificazione del cloroione mediante il precipitato prodotto nella soluzione ammoniacale da qualche goccia di una soluzione di bromuro di potassio.

stesso mezzo di separazione, trattando cioè il precipitato argentico con idrato di Na o K e lavando il residuo fino a reazione neutra.

La soluzione alcalina contenente bromato o iodato di Na o K o ambedue viene ridotta o con polvere di Zn o d'alluminio o con la lega di Devarda [1].

Si acidifica la soluzione che ora contiene bromuro o ioduro, con acido nitrico o solforico; si precipita con nitrato di Ag e dal peso del bromuro o ioduro di argento si calcola la quantità di acido bromico o iodico.

Se erano presenti tanto l'acido bromico che lo iodico si avrà un miscuglio di ioduro e bromuro di Ag che verranno trattati con i noti procedimenti [2].

Portici. — R. Scuola Superiore di Agricoltura, Lab. di Chimica Gen., Marzo 1918.

[1] La riduzione può anche compiersi se si preferisce mediante aggiunta di acido solforoso nella soluzione previamente acidulata.

[2] Nella determinazione quantitativa se sono presenti i derivati del cianogeno è necessario eliminarli perchè il ferricianuro di Ag e piccole quantità di cianuro di Ag sarebbero mescolati al bromuro e ioduro di Ag precipitato dopo la riduzione dell'acido bromico e iodico.

A questo scopo il precipitato argentico viene calcinato e il residuo, addizionato di acido solforico diluito, viene trattato con zinco metallico e la soluzione riprecipitata con nitrato di Ag. Si avrà così un precipitato costituito da solo bromuro e ioduro di Ag.

La presenza degli acidi del cianogeno viene rilevata nelle ricerche preliminari, ma essi si possono identificare anche nel precipitato argentico primitivo avanti di procedere al trattamento con idrato di sodio per separare il bromato e lo iodato d'argento. A questo scopo una piccola porzione del precipitato viene trattata con una soluzione di un miscuglio di solfato ferroso e cloruro ferrico in eccesso e riscaldata leggermente.

Si ottiene una colorazione rossa se ò presente il solfocianuro di Ag; azzurro verdastra se presente ferro o ferricianuro di Ag. Se contemporaneamente è presente il solfocianuro la soluzione filtrata ò rossa.

Anche il cianuro di Ag può essere riconosciuto col noto metodo trattando una piccola porzione di precipitato argentico con idrato di sodio e soluzione ferroso-ferrica, riscaldando e aggiungendo acido cloridrico: resta in sospensione il noto precipitato azzurro se era presente il cianuro di Ag.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

I neri di pirrolo e le melanine.

Nota di A. ANGELI.

I risultati delle ricerche di cui ho data notizia nelle precedenti comunicazioni sopra questo argomento, hanno dimostrato le grandi analogie che presentano i neri di pirrolo con le melanine naturali, sia per quanto riguarda il loro modo di formazione, come anche per i loro caratteri e comportamento.

In seguito a ciò io ho stimato opportuno anche di rintracciare, per quanto le attuali occupazioni me lo consentono, se negli studi eseguiti da altri sperimentatori si potesse trovare qualche accenno a derivati pirrolici eventualmente riscontrati nei prodotti dell'organismo in cui già sono formate o dai quali prendono origini tali materie coloranti. Ma a questo proposito devo subito dire che le mie ricerche sono state assai poco fruttuose, e ciò senza dubbio è dovuto al fatto che nessuno aveva finora rimarcata la grandissima tendenza che ha il pirrolo di fornire prodotti neri o bruni per azione degli ossidanti, e perciò tanto meno si era potuto pensare a possibili relazioni fra questi colori e le melanine che si trovano così diffuse negli organismi.

Non sono mancate ricerche dirette a riscontrare nei tessuti i pigmenti incolori da cui le melanine derivano e fra queste mi limiterò a menzionare quelle di Meirowski [1], nonchè quelle di Fuchs [2], il quale, in un caso di sarcoma della corioidea, ha ossevato che il preparato era in parte colorato ed in parte incoloro; la porzione incolora, mantenuta a 56°, in presenza di acqua, dopo alcuni giorni divenne completamente nera. Ciò dimostra dunque che vi era contenuto un melanogeno, incoloro, che all'aria si è trasformato in melanina.

Per mezzo dell'impregnazione coi sali d'argento, in certe condizioni, anneriscono non solo le cellule che contengono pigmenti melanotici, ma anche cellule fetali della stessa specie, incolore; ciò non

(1) Frankfurter Zeitschr. f. Pathol., 2, 438 (1909).
(2) Arch. f. Ophtalmol., 77, 352 (1910).

si osserva nei casi di albinismo ([1]). Invece nei tegumenti di topi albini, per trattamento con acqua ossigenata e formalina, è possibile riscontrare la presenza di un cromogeno ([2]). E' noto d'altra parte che in alcune condizioni anche i sali di argento possono agire da ossidanti.

Si comprende subito però che queste ricerche, per quanto pregevoli, sono più che altro di indole istologica, e che perciò non presentano uno speciale interesse per il caso che mi riguarda.

Più interessante invece si presenta lo studio del melanogeno che si riscontra nell'urina di alcuni ammalati di melanosarcoma degli organi interni e che senza dubbio è dovuto all'abbondante decomposizione delle melanine. All'aria, tale urina assume poco per volta una colorazione nera ed il colore comparisce in modo istantaneo se si aggiunge un ossidante. E' noto che anche per iniezione di soluzioni alcaline delle melanine ricavate dai tumori ovvero dalla sepia, comparisce melanogeno nell'urina. Qualche anno addietro, Eppinger ([3]) ha tentato di isolare il melanogeno dall'urina di un ammalato di melanosarcoma. L'ha separato per trattamento con solfato mercurico dopo di avere acidificato con acido solforico diluito; decomposto il precipitato con solfuro ammonico ottenne un prodotto che all'aria anneriva.

Presenta alcune reazioni del triptofano ma sopratutto, ed in modo marcatissimo, quelle dei derivati del pirrolo, quali la reazione di Thormählen (colorazione violetta con nitroprussiato sodico e potassa che con acido acetico passa ad un magnifico azzurro), quella con l'acido fenilgliossilico, per riscaldamento fornisce pirrolo, ecc. L'autore ha pure tentato di analizzare il prodotto da lui ottenuto, ma i risultati cui è pervenuto non hanno portato a dati conclusivi. Non è improbabile che si tratti di un sale.

A questo riguardo devo far osservare che io non trovo consigliabile il metódo seguito dall'autore per isolare tale sostanza, vale a dire il trattamento con solfato mercurico in soluzione acida. E' noto infatti che il pirrolo (ed alcuni suoi derivati) ha grande tendenza a poli-

([1]) F. Schreiber e P. Schneider, Münchener med. Wochenschr., 55, 1918 (1908).
([2]) G. P. Mugde, Journ. of Physiol., 38, Proc. Physiol. Soc. 27 marzo 1909.
([3]) Biochem. Z., 28, 181 (1910).

merizzarsi e come Dennstedt [1] ha dimostrato, i sali complessi che il pirrolo fornisce con i sali dei metalli pesanti, derivano tutti dal tripirrolo e non già dal pirrolo da cui si è partiti. D'altra parte dai tripirrolo si può avere pirrolo, ed esso pure presenta la maggior parte delle reazioni caratteristiche di quest'ultima sostanza.

Per quanto riguarda la reazione di Thormählen citata da Eppinger, farò osservare che nei trattati si trova riportata la reazione per il pirrolo di Denigés [2]. Secondo quel che consiglia questo autore, 5 c. c. di soluzione acquosa, ovvero debolmente alcoolica, di pirrolo, si trattano con 0,2-0,3 c. c. di nitroprussiato sodico al 5 % ed 1 c. c. di soda: il liquido diventa giallo verdognolo che poi passa al verde; se si riscalda all'ebollizione e si acidifica con acido acetico, il liquido assume colore azzurro.

In vista però del risultato alquanto diverso che ha fornito la reazione di Thormählen nel caso studiato da Eppinger, ho giudicato opportuno sottoporre anche il pirrolo all'identico trattamento. A circa 10-15 c. c. di acqua, prima agitata con una goccia di pirrolo, ho aggiunto un paio di goccie di nitroprussiato e poi eccesso di potassa: comparisce subito una intensa colorazione violetta che con acido acetico passa ad un magnifico azzurro. Come si vede si tratta delle identiche colorazioni descritte da Eppinger per il caso da lui preso in esame. Non solo, ma anche la soluzione di pirrolo in acido solforico diluito, che come è noto contiene il tripirrolo e che per azione degli ossidanti annerisce, neutralizzata con carbonato sodico e sottoposta al medesimo trattamento, fornisce in modo intensissimo le stesse colorazioni date dal pirrolo. Anche per questa ragione non è da escludersi che il trattamento con acido solforico e solfato mercurico cui Eppinger ha sottoposto il melanogeno, non abbia potuto alterare il prodotto da cui è partito.

Le differenze osservate dal Denigés forse sono dovute al fatto che egli impiega una minore quantità di alcali: in ogni caso è strano che egli prescriva con tanta esattezza le quantità e le concentrazioni dei reattivi quando, come avviene nella pratica, non si

(1) Berlinor Berichte, 27, 478 (1894).
(2) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux, dalla Zeitschr. f. anal. Chomie, 49, 317 (1910).

ha nemmeno idea di quanto pirrolo possa essere contenuto nel liquido da esaminare.

La stessa reazione viene presentata anche dall'urina alla quale sia stata aggiunta una traccia di pirrolo. Come è descritto nei trattati, l'indolo, contrariamente a quanto fa lo scatolo, fornisce la stessa reazione del pirrolo. La reazione riesce invece negativa con l'acido α-carbopirrolico.

Siccome è noto che gli indoli, per ossidazione, non forniscono prodotti colorati in nero, anche per questa ragione risulta molto probabile che il melanogeno studiato da Eppinger sia realmente un derivato del pirrolo.

A questo riguardo sarebbe quindi desiderabile che i cultori di chimica biologica estendessero la ricerca sulla eventuale presenza del pirrolo ovvero di suoi derivati ai tessuti ed ai liquidi che danno origine alla formazione di melanine. Se le reazioni finora proposte servono bene allo scopo, è consigliabile di provare anche l'azione dei mezzi ossidanti ovvero quella dell'acido nitroso, entrambe molto sensibili e caratteristiche [1]. Si può impiegare una traccia di nitrito sodico e poi acidificare lievemente con acido acetico, od anche una soluzione alcoolica di nitrito di etile che con tutta facilità si prepara volta per volta. Anche traccie di pirrolo forniscono subito una colorazione giallo-bruna da cui poco dopo si separa un pulviscolo costituito da nero di nitrosopirrolo [2]. La ricerca riesce positiva anche quando si opera sull'urina. Anche con bicromato ed acido solforico diluito dall'urina contenente minime quantità di pirrolo, si ha dopo poco tempo una polvere nera costituita in gran parte da un nero di pirrolo [3]. Come è noto, gli indoli non presentano queste reazioni. Con bicromato ed acido solforico anche l'acido α-carbopirrolico, ma in

(1) Anche con i sali di p-nitrodiazobenzoio si hanno precipitati cristallini caratteristici dai liquidi che contengono quantità anche minime di pirrolo. Si presta pure bene una soluzione acquosa alcoolica della fenilazossicarbonammide $C^6H^5.(N^2O).CO.NH^2$, da me descritta lo scorso anno [Gazz. Chim., 47, I, 213 (1917)] in presenza di una traccia di alcali. Come ognuno comprende, queste reazioni sono comuni anche ad alcuni indoli, e sopra questo argomento riferirò in una prossima comunicazione.

(2) Angeli e Cusmano, Gazzetta Chimica, 47, I, 207 (1917).

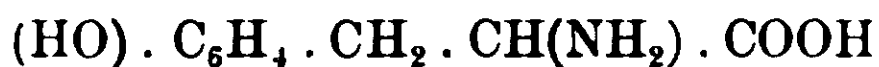
(3) Angeli, Gazz. chim., 48, II, 21 (1918).

modo assai più lento, dà una polvere nera; invece con acido nitroso si colora in giallognolo.

Nella precedente Nota ([1]) ho pure accennato che il pirrolo, anche per azione delle ossidasi, all'aria, viene ossidato con formazione di prodotti neri. Se per es. si taglia una patata in sottili quadretti che si pongono in una capsula di porcellana e pòi si cospargono con acqua emulsionata con poco pirrolo, essi assumono poco per volta una colorazione bruno-chiara che man mano va aumentando di intensità, tanto che al domani hanno l'aspetto di frammenti di carbone. Invece i pezzetti non trattati con pirrolo, a parità di condizioni, rimangono incolori. Il colore che così si forma è insolubile negli alcali, negli acidi e negli ordinari solventi.

L'aggiunta di piccole quantità di acqua ossigenata, che alcune volte favorisce l'azione delle ossidasi, in questo caso ostacola la formazione del pigmento colorato.

A parità di condizioni, l'acido α-carbopirrolico non fornisce materia colorante. A questo riguardo ricorderò che anche Neuberg ([2]) ha trovato che un fermento ricavato da un melanosarcoma lascia inalterata la tirosina:

$$(HO) . C_6H_4 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$$

mentre invece intacca la ossifeniletilammina:

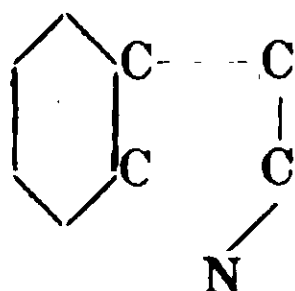
$$(HO) . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . NH_2$$

che dalla prima differisce per il carbossile in meno.

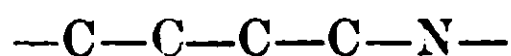
Vi sono fermenti che colorano in nero anche l'adrenalina; Jäger ([3]) ammette anzi che da questa derivino i pigmenti privi di ferro che si trovano negli organismi; anche quello degli ammalati di morbo di Addison sarebbe dovuto, secondo lo stessò autore, all'adrenalina ovvero ad un prodotto da cui questa prende origine, che normalmente in essa si trasforma, ma che in condizioni patologiche viene ossidato con formazione di melanine.

([1]) Ibid. ibid.
([2]) Biochem. Z., 8, 383 (1909).
([3]) Virchows Arch., 198, 62 (1909).

Si vede subito che adrenalina, tirosina ed ossifeniletilammina contengono tutte nella loro molecola la catena:

```
 /\C- - -C
|  |     |
|  |C    C
 \/     /
       N
```

Come ho accennato nella Nota precedente, gli ossidrili fenici favoriscono l'ossidazione e la demolizione dell'anello aromatico e perciò si comprende come tutte queste sostanze possono dare origine a derivati del pirrolo.

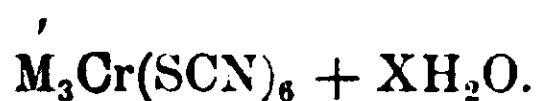
Sarà di grande interesse estendere lo studio dell'azione dei fermenti ossidanti ad altri composti che contengono la catena:

$$-C-C-C-C-N-$$

allo scopo di poter stabilire quali fra questi sono in grado di fornire pigmenti colorati.

Acido cromisolfocianico e cromisolfocianati.

Nota di G. SCAGLIARINI.

J. Roesler [1] trattando l'allume di cromo coi solfocianati alcalini ottenne dei sali della formula generale:

$$\overset{\prime}{M}_3Cr(SCN)_6 + XH_2O.$$

Analogamente potè preparare i cromosolfocianati di bario, piombo, argento. Dal sale di argento lo stesso autore con idrogeno solforato volle liberare l'acido cromisolfocianico. Ma la soluzione di colore rosso-vinoso, nella quale presumibilmente è contenuto l'acido, evaporata a bagno maria svolge acido cianidrico e lascia depositare solfocianato di cromo. Il Roesler non potè ottenere altri cromisolfo-

(1) Liebigs Annalen, **141**, 185.

cianati in causa della loro grande solubilità. In seguito Cioci [1], Rosenheim e Cohn [2] si occuparono di tale argomento specialmente per decidere della quantità di acqua di cristallizzazione contenuta nei sali alcalini.

Mi parve però interessante riprendere tale studio per rendere più completa la serie dei cromisolfocianati, e per ottenere l'acido cromisolfocianico.

Per avere i sali di metalli bivalenti ricorsi, come già avevo fatto altra volta, alla esametilentetramina che, come è risaputo, si combina facilmente cogli idrati dei sali in soluzione formando dei complessi assai stabili ed insolubili. In tal modo potei ottenere i cromisolfocianati di manganese, cobalto, nikel, magnesio, calcio, zinco, cadmio e stronzio, dei quali analizzai soltanto i primi cinque come quelli che si prestavano meglio essendo i più puri. Questi sali di un bel colore rosso-vinoso sono naturalmente fra loro isomorfi ed hanno la formula generale:

$$\overset{''}{M}_3(Cr(SCN)_6)_2 \,.\, 10H_2O + 3\, C_6H_{12}N_4 \,.$$

Vennero ottenuti partendo dal cromisolfocianato di ammonio con un sale solubile del metallo di cui si vuole preparare il cromisolfocianato aggiungendo quindi una soluzione concentrata di esametilentetramina oppure, assai meglio, trattando il cromisolfocianato di bario con la quantità calcolata di solfato del metallo bivalente e trattare poscia il liquido con una soluzione concentrata di esametilentetramina.

Per ottenere l'acido corrispondente si approfittò della sua estrema solubilità in solventi organici facilmente volatili come, ad esempio, l'etere solforico e per distillazione di esso si potè avere l'acido libero.

Cromisolfocianato di manganese ed esametilentetramina =

$$= \overset{''}{Mn}_3(Cr(SCN)_6)_2 10H_2O + 3\, C_6H_{12}N_4 \,.$$

Si ottiene, trattando una soluzione concentrata di cromisolfocianato di bario (una molecola) con un'altra, pure concentrata, di solfato

(1) Z. Anorg. Chem., 19, pag. 314.
(2) Ibid., 27, pag. 294 (1911).

manganoso (tre molecole circa). La soluzione filtrata per separare il liquido dal solfato di bario formatosi per doppio scambio, viene trattata con una soluzione satura a freddo di esametilentetramina (una molecola di base per un atomo di manganese). Si vanno separando così piccoli cristalli di colore rosso-vinoso, che filtrati e lavati con poca acqua, vennero messi ad asciugare fra carta da filtro. Non si poterono ricristallizzare senza alterazione. I risultati analitici sono qua sotto riportati:

Calcolato per $Mn_3(Cr(SCN)_6)_2 10 H_2O + 3 C_6H_{12}N_4$		Trovato
Mn	10.52	10.20 - 10.32
Cr	6.64	6.35 - 6.40
N	21.50	21.60 - 21.48
S	24.54	23.75
C	22.96	22.58 - 22.70
H	3.60	4.20 - 4.02

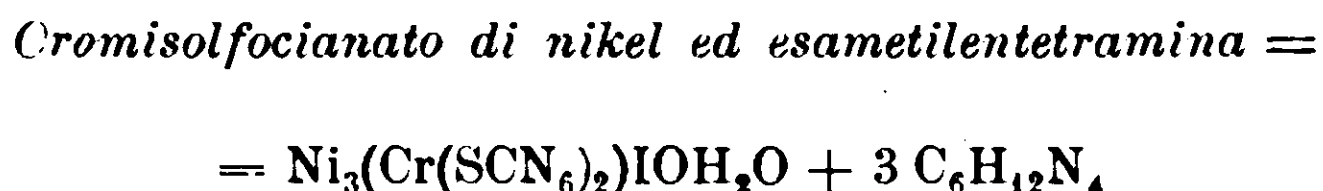
Cromisolfocianato di cobalto ed esametilentetramina =

$$= Co_3(Cr(SCN)_6)_2 10 H_2O + 3 C_6H_{12}N_4 .$$

Cristalli ben formati, colorati in rosso a riflessi metallici più colorati di quelli di manganese coi quali al microscopio presentano somiglianza nella struttura cristallina. Si ottiene collo stesso procedimento seguito per il sale di manganese.

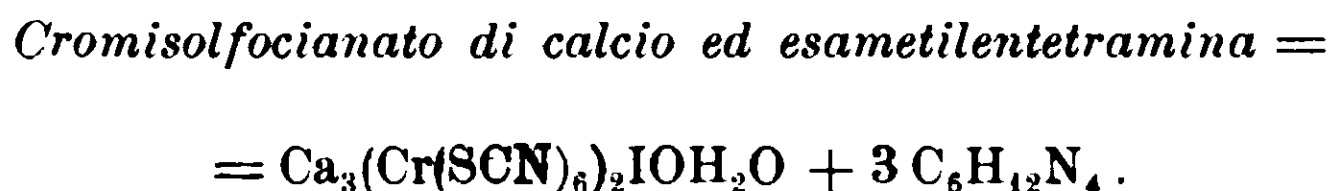
Calcolato per $Co_3(Cr(SCN)_6)_2 10 H_2O + 3 C_6H_{12}N_4$		Trovato
Co	11.21	10.80
Cr	6.59	6.10
N	21.28	21.50
S	25.43	25.00
C	22.80	23.02
H	3.54	4.05

Cromisolfocianato di nikel ed esametilentetramina =

$$= Ni_3(Cr(SCN_6)_2)IOH_2O + 3\ C_6H_{12}N_4$$

Cristalli ben formati, colorati in rosso a riflessi metallici. Si ottiene alla stessa maniera dei precedenti.

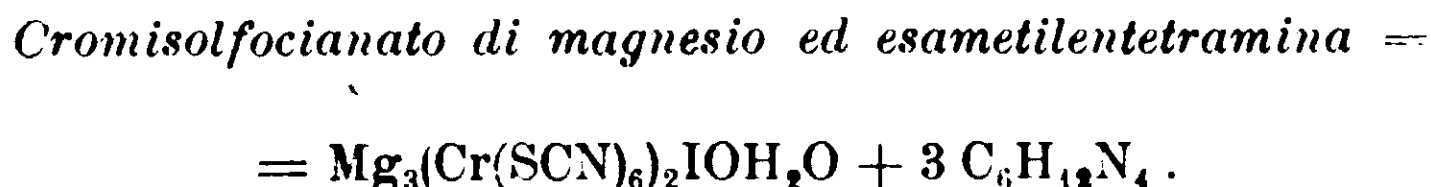
Calcolato per $Ni_3(Cr(SCN)_6)_2IOH_2O + 3\ C_6H_{12}N_4$		Trovato
Cr	6.59	6.12
N	21.28	21.45
S	25.48	24.90
C	22.80	22.60
H	3.54	4.10

Cromisolfocianato di calcio ed esametilentetramina =

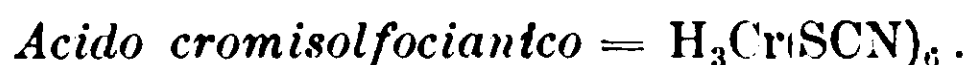
$$= Ca_3(Cr(SCN)_6)_2IOH_2O + 3\ C_6H_{12}N_4 .$$

Si ottiene trattando una soluzione abbastanza concentrata di cromisolfocianato di ammonio (2 molecole) con un'altra di cloruro di calcio (3 atomi di metallo) a cui venne in precedenza aggiunta una soluzione di esametilentetramina (3 molecole) di concentrazione tale da impedire la formazione del cloruro di calcio ed esametilentetramina. Piccoli cristalli rossi che, filtrati alla pompa e lavati con poca acqua, vennero seccati fra carta da filtro e sottoposti ad analisi:

Calcolato per $Ca_3(Cr(SCN)_6)_2IOH_2O + 3\ C_6H_{12}N_4$		Trovato
Ca	7.90	7.55
Cr	6.79	6.44
S	25.26	25.00
N	22.12	22.10

Cromisolfocianato di magnesio ed esametilentetramina =

$$= Mg_3(Cr(SCN)_6)_2 10H_2O + 3\,C_6H_{12}N_4\,.$$

Si ottiene nello stesso modo di quelli di manganese, cobalto, ecc. Cristallini rossi.

Calcolato per $Mg_3(Cr(SCN)_6)_2 10H_2O + 3\,C_6H_{12}N_4$		Trovato
Mg	4.95	4.62
Cr	7.06	7.28
S	26.07	25.45
N	22.83	22.47

Acido cromisolfocianico = $H_3Cr(SCN)_6$.

L'acido cromisolfocianico si ottiene assai bene trattando una soluzione concentrata e fredda di cromisolfocianato di ammonio o meglio di bario con un'altra soluzione di acido solforico diluita al 10 % circa, nel rapporto di 3 molecole di acido solforico per una di sale di bario. Durante la reazione conviene raffreddare con acqua ghiacciata. Il solfato di bario formatosi venne per filtrazione separato ed il liquido acquoso trattato ripetutamente con etere fino a che l'etere non si colorava più in rosso, ciò che significava che tutto l'acido cromisolfocianico era passato nella soluzione eterea. La soluzione eterea contenente l'acido cromisolfocianico ripetutamente lavata con acqua fino ad eliminazione completa dell'acido solforico e seccata con solfato sodico anidro, venne evaporata a bagno-maria e meglio ancora a pressione ridotta. Si ottenne così un olio di color rosso vivo che neppure a bassa temperatura (miscela eutectica di ghiaccio e sale) solidifica. In esso olio venne determinato il rapporto $\frac{Cr}{S}$ che risultò uguale a $\frac{1}{6}$ come stanno a dimostrare le analisi qua sotto riportate, e che è

appunto il rapporto secondo il quale si trovano cromo e zolfo nello acido cromisolfocianico.

Cr_2O_3 trovato = gr. 0.7310		Cr_2O_3 trovato = gr. 0.6583
S » = » 1.86		S » = » 1.70

L'acido cromisolfocianico non si decompone affatto ad una temperatura inferiore a 40⁰ circa, ma portato a temperatura superiore incomincia a svolgere acido prussico e vapori di odore agliaceo. È un acido abbastanza energico quasi paragonabile agli acidi minerali. Difatti la sua soluzione normale intacca energicamente molti metalli, come, ad esempio, la limatura di zinco con la quale reagisce anche a freddo con svolgimento di idrogeno. Le sotto riportate determinazioni di conducibilità eseguite alla temperatura di 25⁰ sulla sua soluzione equivalente a diverse diluizioni danno una idea del grado di dissociazione dell'acido cromisolfocianico:

l'equivalente in	10 litri	89
»	100 »	116
»	1000 »	124

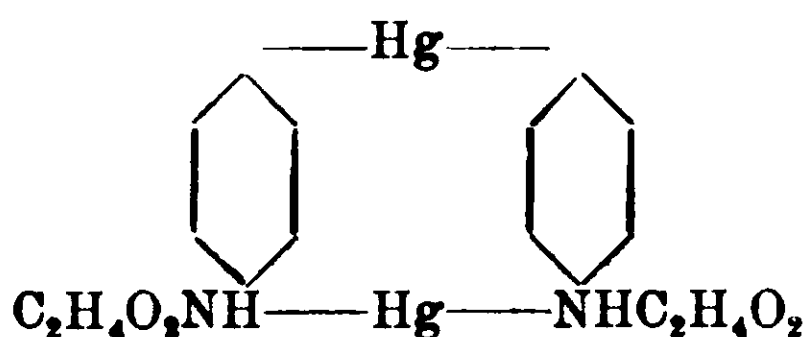
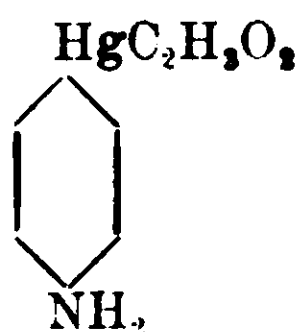
Questi valori di poco superiori a quelli che si ottengono colle soluzioni equivalenti di acido fosforico ci danno la misura dell'energia dell'acido cromisolfocianico.

Bologna. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Azione dell'acetato mercurico sulla p-toluidina.

Nota I. di L. VECCHIOTTI.

L'acetato mercurico reagendo con le aniline dà luogo a dei composti, che furono ottenuti da Pesci, Piccinini e Ruspaggiari [1] nei quali esistono due nuclei collegati da un atomo di mercurio, mentre un secondo atomo di questo metallo è doppiamente legato all'azoto.

Facendo agire una molecola di acetato mercurico sopra una molecola di anilina, i suddetti autori sono pervenuti ad ottenere un composto cristallino, al quale diedero la seguente formula di costituzione:

In seguito ad altri studi ed a ricerche più accurate, Dimroth [2] e Pesci [3] ritennero non giusta la formula già menzionata, ma la sostituirono con la seguente più semplice:

che è precisamente metà dell'altra.

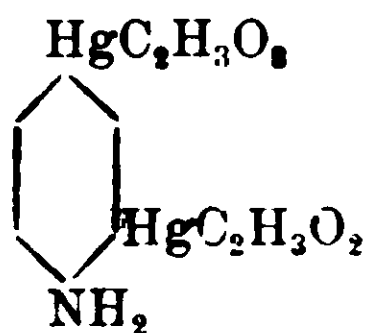
In una nota precedente io ho dimostrato come facendo agire due molecole di acetato mercurico sopra una molecola di anilina [4] si arrivi ad ottenere una sostanza bianca, costituita da mammeloncini

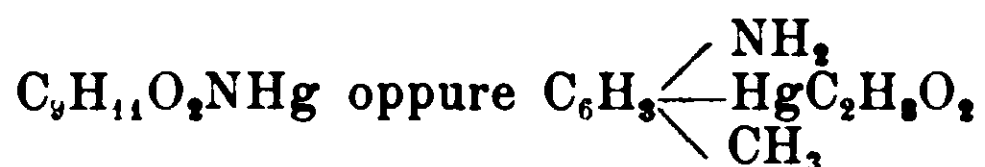
(1) Gazz. Chim. ital., XXII, II, (1892), pag. 608.
(2) B., XXXV, (1902), 2082; Z. Anorg. Ch., 38, pag. 311.
(3) Gazz. Chim. ital., XXIX, I, pag. 394.
(4) Gazz. Chim. ital., XLIV, I, pag. 34.

formati da prismi, alla quale spetta, come ho stabilito sperimentalmente, la formula di costituzione:

$$HgC_2H_3O_2$$

$$\text{(anello benzenico)} - HgC_2H_3O_2$$

$$NH_2$$

Presumendo che anche le toluidine si comportino alla stessa guisa delle aniline con l'acetato mercurico, ho fatto reagire una molecola di questo sopra una molecola di para-toluidina ed ho effettivamente ottenuto un composto cristallino bianco al quale spetta la formula bruta:

$$C_9H_{11}O_2NHg \quad \text{oppure} \quad C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ HgC_2H_3O_2 \\ CH_3 \end{cases}$$

Si tratta ora di stabilire quale sia la formula di costituzione da attribuirsi a questo composto.

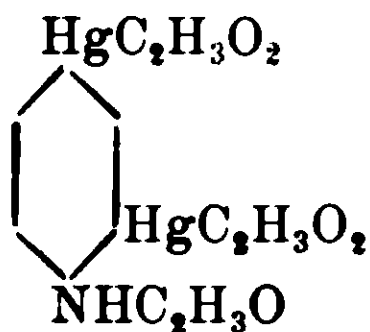
Due sono le possibili: Il gruppo $HgC_2H_3O_2$ potrà andare ad occupare la posizione orto rispetto al gruppo NH_2 oppure la posizione meta, sempre rispetto al gruppo NH_2.

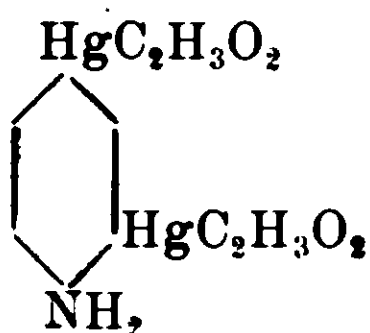
Avevo già incominciato le esperienze per accertare quale delle due formule fosse la vera, quando ne sono stato distolto dallo scoppio della guerra che mi allontanò dal laboratorio chiamandomi a compiere il mio dovere verso la Patria.

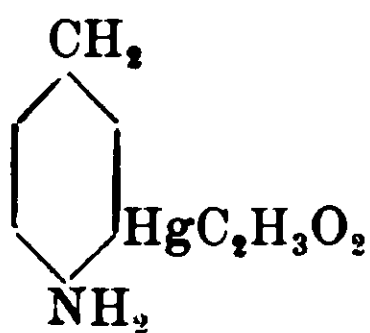
Si possono tuttavia fare, con una certa sicurezza, delle supposizioni, che mi riservo di accertare in seguito con l'esperienza confrontando il nuovo composto con altri già noti.

Se si getta uno sguardo sulla formula di costituzione del composto ottenuto dal Prof. Pesci, facendo agire due molecole di acetato mercurico sopra una molecola di acetanilide (1) e da me accertata sperimentalmente (2) si osserva che i due gruppi $HgC_2H_3O_2$ vanno in posizione orto e para rispetto al gruppo NHC_2H_3O:

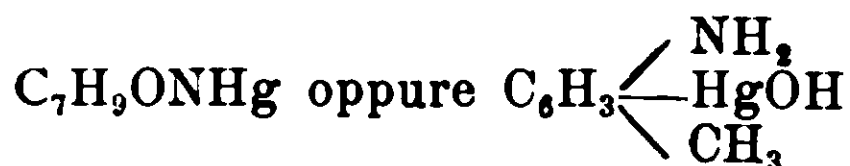
(1) Chem. Ztg., 1899, 23, n. 7.
(2) Gazz. Chim. Ital., XLIV, I, VI, pag. 37.

$$HgC_2H_3O_2$$
$$C_6H_3 \text{ (ring)} - HgC_2H_3O_2$$
$$NHC_2H_3O$$

Ugualmente se si esamina il composto da me ottenuto facendo reagire 2 molecole di acetato mercurico sopra una molecola di anilina [1] si vede che i due gruppi $HgC_2H_3O_2$ vanno in posizione orto e para rispetto al gruppo NH_2:

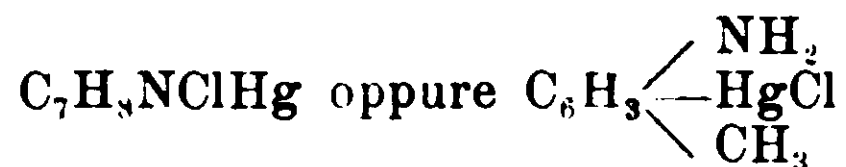
$$HgC_2H_3O_2$$
$$C_6H_3 \text{ (ring)} - HgC_2H_3O_2$$
$$NH_2$$

Ora nel caso della paratoluidina, essendo la posizione para già occupata dal gruppo CH_3, è molto probabile che il gruppo $HgC_2H_3O_2$ vada ad occupare la posizione orto rispetto al gruppo NH_2 ed al nuovo composto, da me ottenuto, che forma l'oggetto della presente nota, potrebbesi attribuire la formola di costituzione:

$$CH_2$$
$$C_6H_3 \text{ (ring)} - HgC_2H_3O_2$$
$$NH_2$$

Ma ripeto, questa non è che una pura ipotesi, che pur sembrandomi giusta, ha bisogno della conferma sperimentale, il che farò appena le circostanze me lo permetteranno.

Da questo composto per mezzo della potassa ho potuto ottenere l'idrossido corrispondente:

$$C_7H_9ONHg \text{ oppure } C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ HgOH \\ CH_3 \end{cases}$$

[1] Ivi, pag. 35.

e per azione di una soluzione alcoolica di cloruro di calcio mi è stato possibile ottenere il cloruro:

$$C_7H_8NClHg \text{ oppure } C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ HgCl \\ CH_3 \end{cases}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Si sciolsero gr. 35 di acetato mercurico (circa una molecola) nella minore quantità possibile di acqua, si aggiunse un volume di alcool comune e si filtrò. A questo soluto si aggiunsero gr. 10 di paratoluidina (circa una molecola) sciolti in 200 gr. di alcool comune. Ottenni un liquido limpido leggermente giallo, che lasciato in riposo, depositò dopo due giorni un composto cristallizzato bianco formato da laminette.

Allo scopo di purificare questo composto, l'ho sospeso in acqua in presenza di acetato d'ammonio ed ho poi aggiunta tanta ammoniaca, quanta ne occorse per ottenere la soluzione completa. Ottenni in tal modo un liquido denso che filtrai e quindi acidificai con acido acetico. Lasciai in riposo per circa 10 ore col che si depositò un precipitato bianco, che raccolsi su filtro e feci bollire con acqua acidulata con acido acetico.

Filtrai, lavai con acqua il precipitato e lo disciolsi nuovamente in acqua ammoniacale contenente acetato di ammonio. Acidificando con acido acetico e lasciando in riposo per 10 ore ottenni il composto allo stato puro, bianchissimo, splendente, formato da mammeloncini microscopici.

La sostanza così ottenuta è quasi completamente insolubile in acqua, solubile in benzolo, in alcool, in etere e in ammoniaca con la quale forma forse una combinazione. Fonde a 184°.

Questo composto seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri.

Gr. 0.5564 di sostanza fornirono gr. 0.6029 di CO_2 e gr. 0.1627 di H_2O.

Gr. 0.4069 di sostanza fornirono gr. 0.2591 di HgS.

Gr. 0.5816 di sostanza fornirono gr. 0.3703 di HgS.

Calc. per $C_9H_{11}O_2NHg$: C 29,59 %; H 3,01 %; Hg 54,79 %.

Trovato: C 29,55 %; H 3,25 %; Hg 54,89 %; 54,86 %.

Ottenni lo stesso prodotto stemperando dell'ossido giallo di mercurio in una soluzione alcoolica di acetato di paratoluidina. Si formò una poltiglia bianca che feci cristallizzare dall'alcool. I cristalli in forma di prismetti fondono a 184°. Seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti numeri.

Gr. 0,2611 di sostanza formarono gr. 0,2819 di CO_2 e gr. 0.0773 di H_2O.

Gr. 0,4723 di sostanza fornirono gr. 0,3001 di HgS.

Calc. per $C_9H_{11}O_2NHg$: C 29,59 %; H 3,01 %; Hg 54,79 %.

Trovato: C 29,45 %; H 3,31 %; Hg 54,86 %.

Idrossido di mercurio-paratoluidina. — L'acetato di mercurio-paratoluidina ora descritto, stemperato in acqua, in quantità piuttosto abbondante, ed addizionato di una liscivia di potassa caustica, fornisce un liquido limpido, dal quale si separa lentamente una sostanza cristallizzata in forma di laminette di colore leggermente paglierino insolubile nei solventi ordinari. Questa sostanza, esposta all'azione del calore imbrunisce progressivamente a cominciare da 120° circa e fonde a 212°-213° Stemperata in poca acqua comunica a questa forte reazione alcalina.

Il prodotto seccato nel vuoto diede all'analisi i seguenti numeri.

Gr. 0,3836 di sostanza fornirono gr. 0.3633 di CO_2 e gr. 0,1015 di H_2O.

Gr. 0,2486 di sostanza fornirono gr. 0,1789 di HgS.

Calc. per C_7H_9ONHg: C 26,00 %: H 2,78 %; Hg 61.91 %.

Trovato: C 25.83 %; H 2,94 %; Hg 62,04 %.

Cloruro di mercurio-paratoluidina. — Si ottiene trattando una soluzione alcoolica di due molecole gramma di acetato di mercurio paratoluidina con una soluzione alcoolica di una molecola gramma di cloruro di calcio. Si deposita dopo qualche tempo un precipitato bianco formato da aghi prismatici insolubili in acqua, solubili discretamente in alcool. Fondono a 170°.

Gr. 0,3341 di sostanza fornirono gr. 0,2275 di HgS.

Gr. 0,2642 di sostanza fornirono gr. 0,2361 di CO_2. e gr. 0,0583 di H_2O.

Calc. per C_7H_8NClHg: C 24,59 %; H 2.34 %; Hg 58,62 %.

Trovato: C 24,36 %; H 2,46 %; Hg 58,70 %.

Nelle note seguenti oltre determinare sperimentalmente la formula di costituzione del composto ora descritto, studierò anche l'azione di due, tre e quattro molecole di acetato mercurico su una molecola di paratoluidina e poi ripeterò le stesse esperienze sull'orto e sulla meta-toluidina.

Bologna. — Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università.

Una reazione generale dei Chetoni.

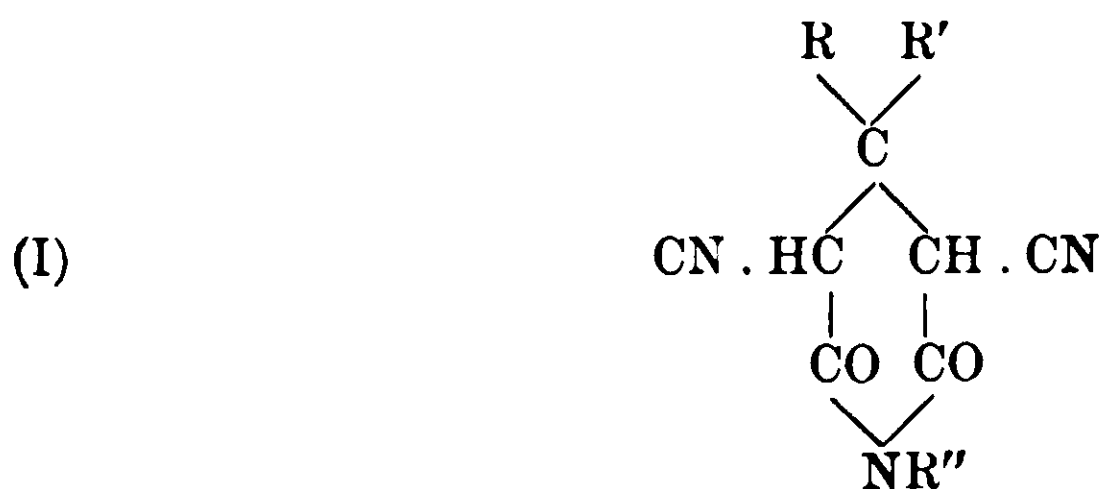
Nota di I. GUARESCHI.

In diverse Note e Memorie precedenti [1] ed in una Memoria: *Sintesi di composti piridinici e trimetilenpirrolici* [2] io ho dimostrato che moltissimi chetoni reagiscono più o meno rapidamente coll'etere cianacetico in presenza dell'ammoniaca o delle amine in maniera che una molecola di chetone collega e chiude due molecole di etere

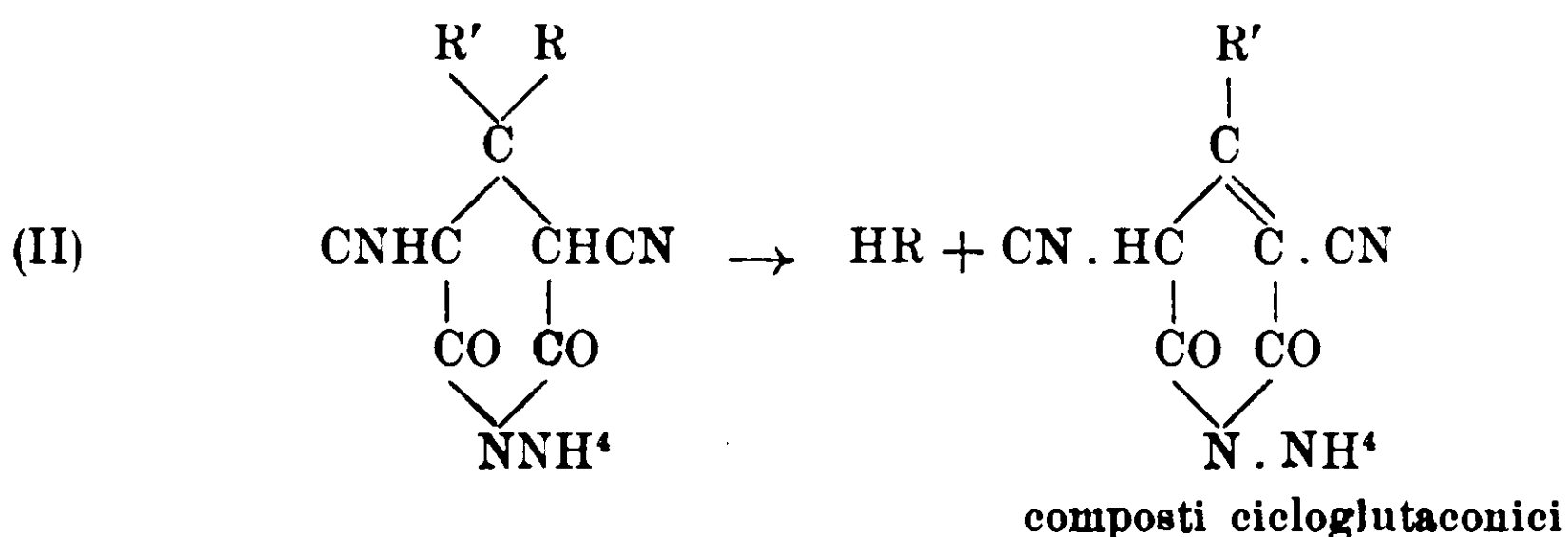
(1) I. Guareschi, Nuove ricerche sulla sintesi di composti piridinici, e la reazione di Hantzsch, « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », adunanza 21 febbraio 1897, voi. XXXII, e « Chem. Centralbl. », 1897, (I), p. 927; E. Grande, Azione dell'etere cianacetico sopra il metiletilchetone in presenza di ammoniaca, ivi, t. XXXII; I. Guareschi e Grande, Su una idroetildicianmetildiossipiridina, « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », 1898, t. XXXIII, e « Chem. Centralbl. », 1898, (II), p. 544; Id. Id., Sintesi di derivati glutarici e trimetilenici, « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », 1898, t. XXXIV, e « Chem. Centralbl. », 1899, (II), p. 439; I. Guareschi, Sintesi di composti piridinici dagli eteri chetonici coll'etere cianacetico in presenza dell'ammoniaca e delle amine, « Memorie della R. Accad. delle Scienze di Torino », 1895, (II), t. XLVI; Memoria II, ivi, 1905. I lavori miei sui derivati piridinici colle aldeidi e l'etere cianacetico sono ben riassunti dal Brühl nel Lehrb. d. org. Chem. di Roscoe e Schorlemmer, quinta parte, voi. VII, p. 272 e seg. sotto il titolo generale di *reazione Guareschi*.

(2) I. Guareschi, « Memorie della R. Accad. delle Scienze di Torino », 1901, (II), t. L, pp. 235-288, e « Chem. Centralbl. », 1901, (I). p. 577. Questa mia comunicazione e quella che seguirà possono riguardarsi come la continuazione della mia Memoria del 1901.

cianacetico e forma i derivati ciclodicianglutarici o piperidinici della forma generale:

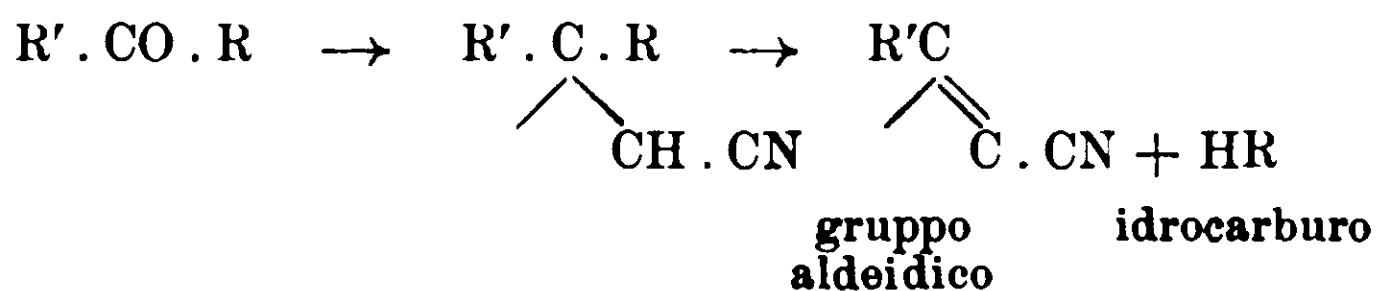
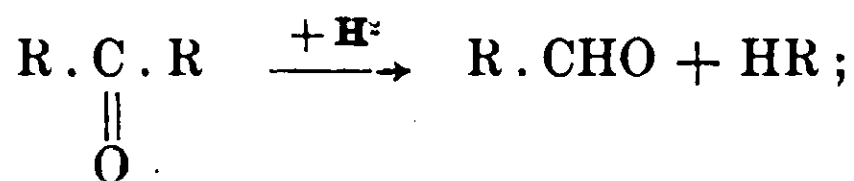
```
                 R   R'
                  \ /
                   C
                  / \
(I)        CN.HC     CH.CN
              |       |
              CO     CO
                \   /
                 NR''
```

essendo R e R' $= CH^3$, C^2H^5, $CH^2C^6H^5$, ecc.; e R'' $= H$, CH^3 ecc. Dai quali:

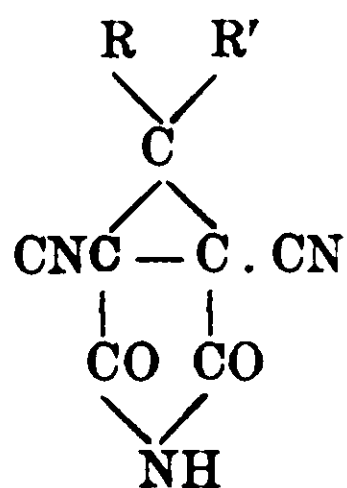
1° per eliminazione di un idrocarburo saturo RH si passa ai composti *cicloglutaconici:*

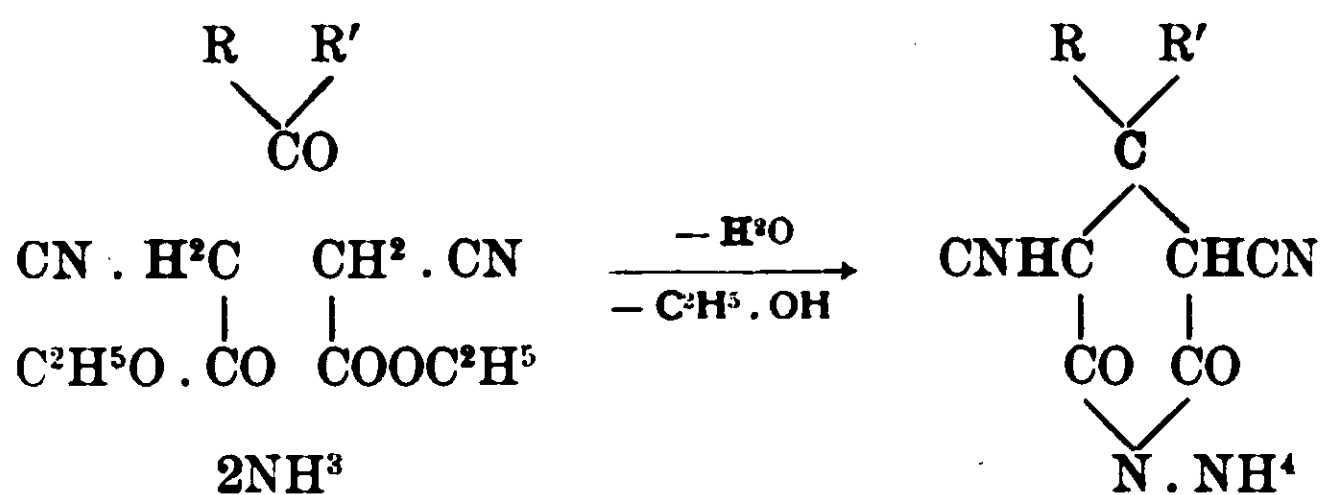
```
          R'  R                              R'
           \ /                               |
            C                                C
           / \                              / \\
(II)  CNHC     CHCN   →   HR + CN.HC     C.CN
         |      |                 |       |
         CO    CO                 CO     CO
           \  /                     \   /
           NNH⁴                     N.NH⁴
                              composti cicloglutaconici
```

che si ottengono anche per l'azione delle aldeidi sull'etere cianacetico in presenza dell'ammoniaca. Questa reazione è assai importante, perchè dimostra la scissione della molecola chetonica in due, una di aldeide e l'altra di idrocarburo:

```
R'.CO.R   →   R'.C.R      →   R'C
                / \            / \\
                   CH.CN          C.CN + HR
                              gruppo      idrocarburo
                             aldeidico
```

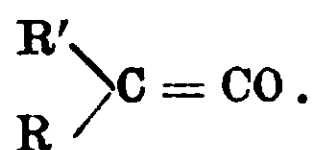
ossia:

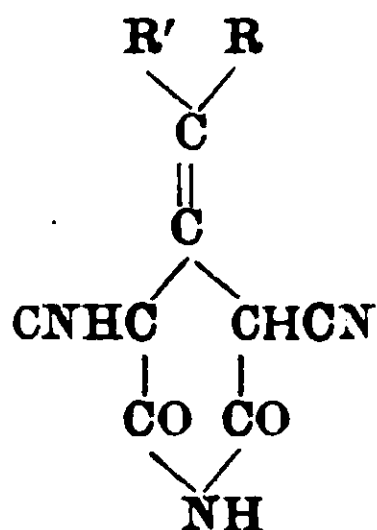
$$R.\underset{\underset{O}{\|}}{C}.R \xrightarrow{+H^2} R.CHO + HR;$$

2° oppure per eliminazione di H^2 da (I) si passa ad un derivato *trimetilenico* o meglio *trimetilenpirrolico:*

```
         R   R'
          \ /
           C
          / \
   CNC — C . CN
      |     |
     CO    CO
       \  /
        NH
```

La reazione generale fra i chetoni e l'etere cianacetico avviene nel modo seguente:

```
        R   R'                                  R   R'
         \ /                                     \ /
         CO                                       C
                                                 / \
CN . H²C    CH² . CN      — H²O          CNHC    CHCN
     |       |         ──────────→          |      |
C²H⁵O . CO  COOC²H⁵   — C²H⁵ . OH          CO     CO
                                              \  /
      2NH³                                   N . NH⁴
```

Questa reazione avviene anche con molti ciclochetoni [1].

[1] I. Guareschi, Alcuni nuovi derivati dei cicloesanoni; « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », 1911, t. XLVI, È assai probabile che questa mia reazione possa essere estesa anche ai chetoni, cioè a quei composti scoperti da Staudinger e che si rappresentano con:

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} \rangle C = CO .$$

Non ho ancora potuto verificare se l'esperienza corrisponde. I derivati (probabilmente colorati) che se ne otterrerebbero:

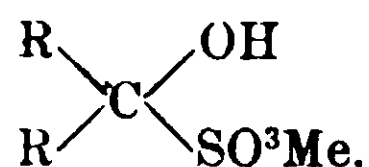
```
        R'  R
         \ /
          C
          ||
          C
         / \
   CNHC     CHCN
      |      |
     CO     CO
       \   /
        NH
```

sarebbero non privi di interesse sotto molti riguardi.

Le aldeidi reagiscono egualmente bene coll'etere cianacetico, anzi talora con maggiore energia, e dànno i composti *ciclodicianglutaconici* (H).

Molti dei composti (I) forniti dai chetoni, in particolari condizioni si decompongono, come fu dimostrato con numerose esperienze dàndo dei carburi saturi C^nH^{2n+2} oppure C^nH^{2n-x}.

La funzione chetonica è forse la più importante funzione organica, come quella che dà luogo ad un maggior numero di condensazioni e di collegamenti molecolari e che quindi serve bene per reazioni sintetiche.

È noto che i chetoni si combinano direttamente coi bisolfiti alcalini dando dei composti:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ SO^3Me. \end{matrix}$$

Non tutti i chetoni però si combinano coi bisolfiti e dalle ricerche sino ad ora note sembra che la condizione principale perchè il composto chetonico si combini coi bisolfiti sia questa: che contenga il gruppo — $CH^2 . CO . CH^3$ oppure — $CH^2 . CO . CH^2 . CH^3$.

Molto generale è pure il modo di agire dell'etere cianacetico ed io anzi ho osservato che quei chetoni i quali si combinano coi bisolfiti reagiscono anche coll'etere cianacetico, e che di più, taluni di quei chetoni che non si combinano coi bisolfiti reagiscono invece coll'etere cianacetico.

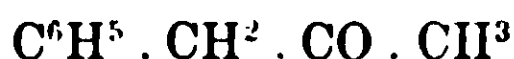
Dunque questa mia nuova reazione generale della funzione chetonica è ancor più generale di quella coi bisolfiti.

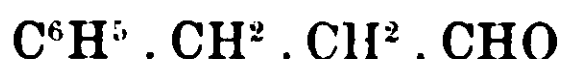
Al termine della Memoria del 1901 ho detto che io facevo delle esperienze con altri chetoni, ed invero questa reazione generale fu estesa ad altri chetoni, per vedere:

1° Quali siano i chetoni che veramente non reagiscono o reagiscono incompletamente coll'etere cianacetico e quale relazione vi sia col modo di comportarsi verso i bisolfiti.

2° Come si scompongono i nuovi composti nel senso di fornire i carburi C^nH^{2n+2} e riuscire a chiarire quel curioso, anzi straordinario, modo di decomporsi.

Questa reazione coll'etere cianacetico può servire a distinguere se un dato composto sia piuttosto un chetone od un'aldeide, quale è il caso di:

$$C^6H^5 . CH^2 . CO . CH^3$$

e l'isomero:

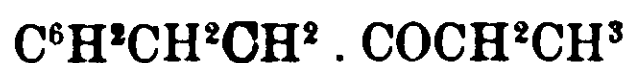
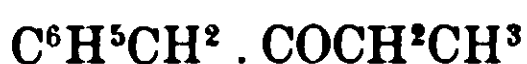
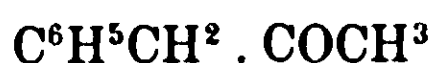
$$C^6H^5 . CH^2 . CH^2 . CHO$$

Alla fine di questo lungo lavoro sull'etere cianacetico che ho in gran parte pubblicato, dal 1892 al 1905, dimostrerò la grande importanza dell'etere cianacetico nella sintesi di composti organici e nel dar origine a composti con gruppi atomici più o meno mobili.

Nel lavoro pubblicato nel 1901 ho esperimentato con i chetoni seguenti: acetone, metiletilchetone, metilpropile, e metilisopropilchetone, metilbutil e metilisobutilchetone, metiltrimetiletilchetone o pinacolina, metilessilchetone n. e metilisoessilchetone, metileptenone, metilnonilchetone, dietilchetone, etilpropilchetone, dipropilchetone e propilisopropilchetone, metiltenilchetone, metilfenetilchetone, ed ho fatto un breve cenno sul benzilidenacetone e sul dibenzilchetone, intorno ai quali dovevo occuparmi in seguito.

Parte I.

Chetoni: $C^nH^{2n-7} . (CH^2)^m . CO . (CH^2)^m CH^3$.

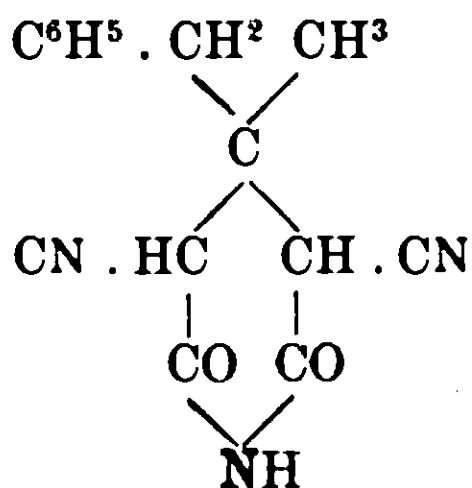
In questa comunicazione dirò dei risultati ottenuti con i chetoni che hanno per tipo il metilbenzilchetone $C^6H^5CH^2COCH^3$ e suoi omologhi e che si possono rappresentare con $C^nH^{2n-7} . (CH^2)^m . CO . (CH^2)^m . CH^3$. Ne ho studiati sette:

$$C^6H^5CH^2 . COCH^3$$
$$C^6H^5CH^2CH^2 . COCH^3$$
$$C^6H^5CH^2 . COCH^2CH^3$$
$$C^6H^5CH^2CH^2 . COCH^2CH^3$$
$$C^6H^5CH^2 . COCH^2CH^2CH^3$$
$$C^6H^5CH^2 . COCH(CH^3)^2$$
$$C^6H^5CH^2 . COCH^2CH(CH^3)^2 .$$

Queste ricerche risalgono al 1907-1908 e furono in parte fatte o rifatte nel 1913. Fui coadiuvato in queste ultime ricerche dal mio assistente d'allora signorina dott.ª Maria Clotilde Bianchi, che volentieri ringrazio.

1) **Fenilacetone** o **Metilbenzilchetone**:

$$C^6H^5CH^2 . CO . CH^3 .$$

Metilbenzildicianoglutarimide o $\gamma\gamma$metilbenzil$\beta\beta'$dician$\alpha\alpha'$diossipiperidina:

```
C6H5 . CH2  CH3
         \  /
          C
         / \
CN . HC     CH . CN
      |     |
      CO    CO
        \  /
         NH
```

Il chetone impiegato proveniva dalle fabbriche Dr. H. König di Leipzig-Plagwitz, e Poulenc di Parigi. La porzione adoperata bolliva 214-215° a 742 mm. (¹); fornisce un composto cristallino col bisolfito di sodio. Si fecero reagire 13,4 (1 mol.) di chetone con 24 cm³ di etere cianacetico ed alla miscela si aggiunsero 56 cm³ di ammoniaca alcoolica all' 11,5 %. Si ha poco o nessun sviluppo di calore. Il liquido si colora poco, e dopo circa 1 a 2 ore si rapprende in massa cristallina. Generalmente si faceva la preparazione adoperando ogni volta ½ mol. di acetone, cioè 6,7 gr. Si lascia a sè la massa cristallina per 24 a 36 ore, poi si diluisce con acqua, si estrae con etere per togliere il chetone che non aveva reagito ed il liquido limpido si precipita con acido cloridrico.

Si può anche raccogliere la massa cristallina del sale ammonico su filtro alla pompa, lavarlo con poco alcool a riprese, poi con etere, asciugare e dal sale ammonico sciolto in acqua precipitare la metilbenzilglutarimide con acido cloridrico. Il prodotto greggio fonde

(¹) Secondo Senderens bolle a 266°,5 sotto 755 mm.

a 250°-255° e dopo ricristallizzazione dall'alcool bollente, al 60 %, o anche più concentrato, fonde costantemente a 255°-257°.

Il prodotto fusibile a 255°-257° riscaldato anche sopra 100° non perde di peso ed analizzato diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1482 diedero 0,3676 di CO^2 e 0,0718 di H^2O.

II. Gr. 0,1430 diedero 20 cm^3 di N a 18° e 740 mm.

III. Gr. 0,1277 fornirono 0,3172 di CO^2 e 0,0585 di H^2O.

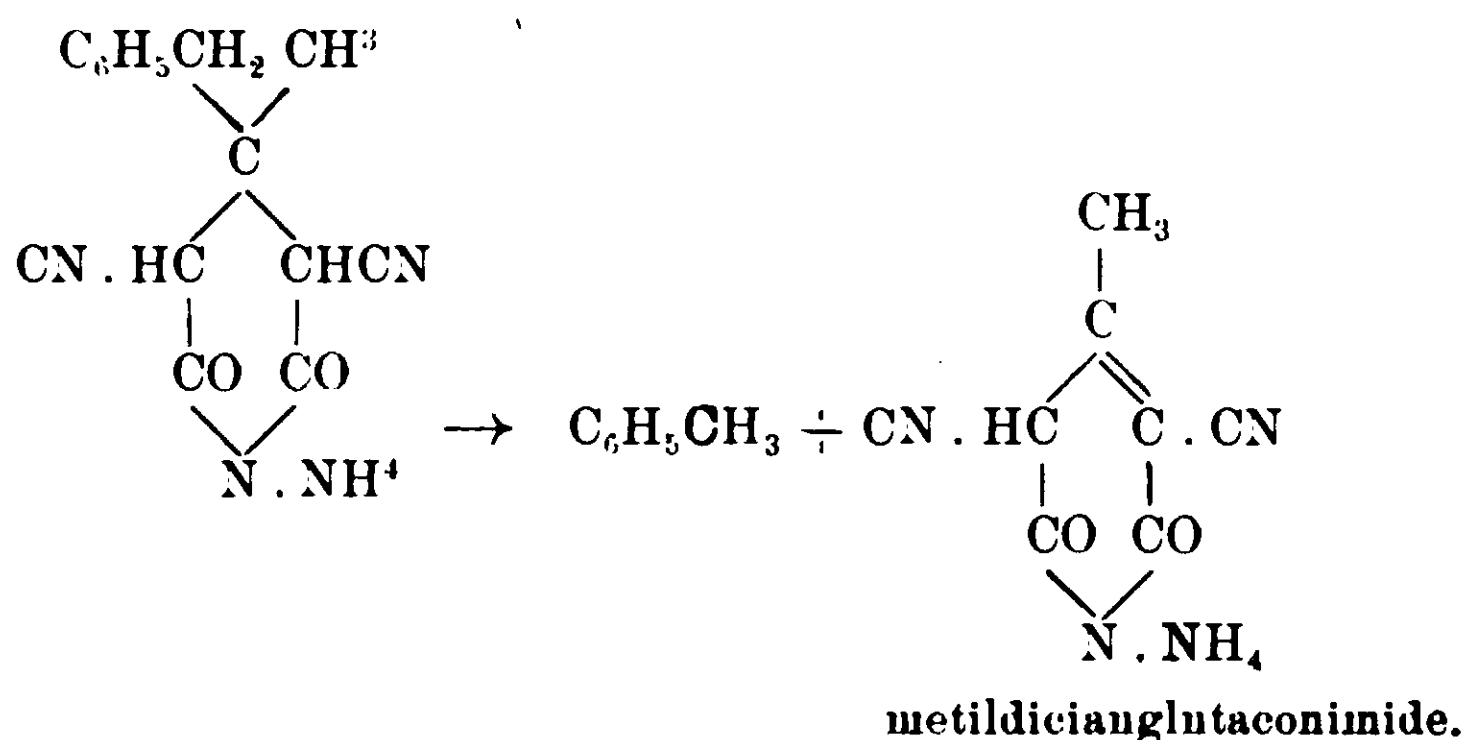
Da cui la composizione centesimale:

	trovato			calcolato per $C^{15}H^{13}N^3O^2$
	I	II	III	
C =	67,65	—	67,5	67,41
H =	5,38	—	5,3	4,87
N =	—	15,73	—	15,73.

La benzilmetildicianglutarimide cristallizza dall'alcool in begli aghi o prismi brillanti, pochissimo solubili nell'acqua e nell'etere. Scaldata in piccola quantità, si sublima senza quasi lasciare residuo carbonoso. La sua soluzione acquosa ha reazione acida.

Il suo *sale di ammonio* $C^{15}H^{12}N^3O^2 . NH^4$ è cristallino, solubile nell'acqua. Benchè con difficoltà, la soluzione acquosa di questo sale si decompone in *toluene e dicianmetilglutaconimide:*

```
C6H5CH2 CH3
      \/
      C
     / \                              CH3
CN . HC   CHCN                         |
     |     |                           C
     CO   CO                          //\
      \  /      →   C6H5CH3 + CN . HC   C . CN
     N . NH4                          |    |
                                      CO   CO
                                        \ /
                                      N . NH4
```

metildicianglutaconimide.

Ed infatti la soluzione di questo sale dopo molti giorni intorbida e manda odore identico a quello del toluene e deposita degli aghi incolori, che, ricristallizzati dall'acqua bollente, hanno tutti i caratteri del sale di ammonio della metildicianglutaconimide già ottenuta da

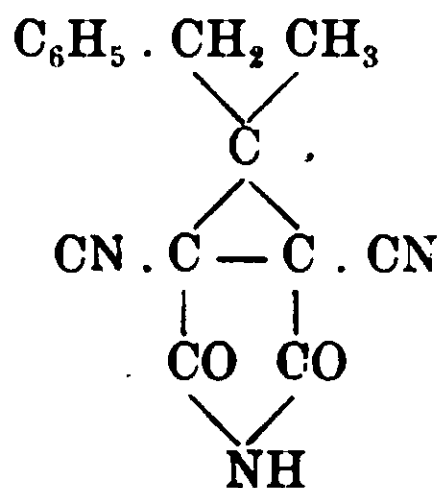
molti anni in questo laboratorio; e che sia veramente questo il composto che si forma, lo dimostrò anche un dosamento di acqua e di azoto:

Gr. 0,0777 diedero a 100° gr. 0,0123 di acqua, cioè H_2O °/₀ = 15,8, mentre per $C_8H_8N_4O_2 + 2H_2O$ si calcola 15,7.

Gr. 0,0634 di sostanza secca a 100° diedero 16 cc. di N a 17° e 748^{mm}, cioè N °/₀ = 28,8 calcolato per $C_8H_8N_4O_2$ = 29,1 °/₀.

Il toluene fu separato in piccola quantità per determinarne il punto di ebollizione, che fu trovato vicinoa 106°. Non era ancor puro.

3.3 metilbenzil 1.2 diciantrimetilenimide:

```
C6H5 . CH2 CH3
         \/
         C
        / \
CN . C —— C . CN
     |    |
     CO   CO
       \ /
        NH
```

La benzilmetildicianglutarimide assorbe il bromo e dà un derivato *bibromurato.* Dibattendo la metilbenzildicianglntarimide con 4 molec. di bromo allo stato di acqua di bromo, oppure sciolto in acido acetico al 50 °/₀, a poco a poco il bromo reagisce ed il liquido si decolora; quando si è aggiunto un lieve eccesso di bromo e che questo non viene più assorbito, allora si ha un derivato *bibromurato,* il quale, fatto bollire con alcool, e meglio insieme anche ad un poco di acido formico, perde rapidamente il bromo e cristallizza la nuova sostanza bellissima, che, ricristallizzata dall'alcool, ha punto di fusione costante 266°-268°.

Questo prodotto, sottoposto all'analisi, diede:

I. Gr. 0,1074 fornirono 15,1 cm³ di N a 17° e 740 mm.

II. Gr. 0,1166 diedero 0,2886 di CO_2 e 0,0424 di H_2O.

III. Gr. 0,1277 diedero 0,3172 di CO_2 e 0,0585 di H_2O.

Da cui per cento:

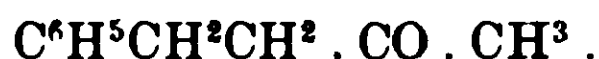
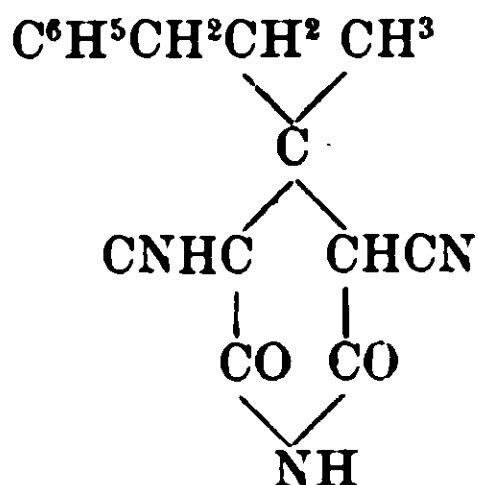
	trovato			calcolato per $C^{15}H^{11}N^{3}O^{2}$
	I	II	III	
C =	—	67,50	67,7	67,92
H =	—	4,54	5,1	4,15
N =	15,84	—	—	15,85.

Il derivato bibromurato si può sbromurare anche agitandolo con soluzione satura di bisolfito sodico.

2) **Metilfenetilchetone** o **benzilacetone**:

$$C^{6}H^{5}CH^{2}CH^{2} . CO . CH^{3} .$$

Metilfenetildicianglutarimide:

```
C⁶H⁵CH²CH² CH³
        \  /
         C
        / \
   CNHC   CHCN
      |    |
      CO   CO
        \  /
         NH
```

Questo composto fu già da me descritto nella Memoria citata nel principio di questo lavoro.

Il nome di *benzilacetone* per questo chetone è improprio e può farlo confondere col fenilacetone $C^{6}H^{5}CH^{2}COCH^{3}$, che pure è denominato *benzilchetone.*

Questo chetone si combina facilmente coi bisolfiti e reagisce benissimo anche coll'etere cianacetico.

La metilfenetildicianglutarimide è isomera col composto derivante dall'etilbenzilchetone e fu già da me studiata nella Memoria citata del 1901 pag. 272.

Il metilfenetilchetone era stato preparato da me e da Conti per l'azione della potassa alcoolica sull'etere benzilacetacetico e bolliva a 233°-235° (1).

(1) « Chem. Centralbl. », 1901. (I), p. 581.

3) **Etilbenzilchetone** (*feniletilchetone, fenilbutanone 2.*) :

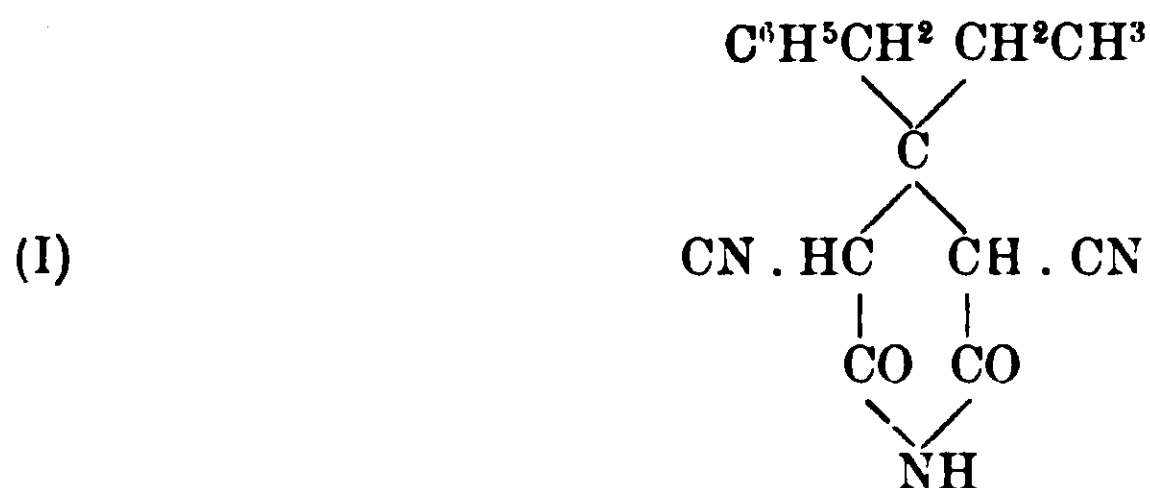
$$C^6H^5CH^2 . CO . CH^2CH^3 .$$

L'etilbenzilchetone è isomero con il metilfenetilchetone:

$$C^6H^5CH^2CH^2CO . CH^3,$$

il quale si combina coi bisolfiti. Questa isomeria nel caso mio è interessante per stabilire come si comportino i due chetoni coll'etere cianacetico. Il metilfenetilchetone o benzilchetone fu già da me studiato nel 1901 e dà un abbondante prodotto di condensazione, mentre l'etilbenzilchetone nè dà molto meno. Da 20 gr. di metilfenetilchetone ottenni 35 gr. di prodotto e da 14,8 gr. di etilbenzilchetone solamente 5,4 grammi.

Etilbenzildicianglutarimide (o *γγetilbenzilββ'dicianαα'diossipiperidina*) :

```
             C⁶H⁵CH² CH²CH³
                   \ /
                    C
                   / \
(I)         CN . HC   CH . CN
                 |     |
                 CO   CO
                   \ /
                   NH
```

Isomero colla *metilfenetildicianglutarimide.*

L'etilbenzilchetone fu ottenuto la prima volta da Popow (1) dal cloruro di α toluile con zincodimetile. Secondo Popow non si combina col bisolfito sodico, nè col bisolfito di ammonio. Il chetone da me adoperato era stato preparato dalla Casa Poulenc di Parigi e questo prodotto si combinava con una soluzione molto concentrata di bisolfito (d. = 1,29 e 1,34), dando un bel composto cristallino.

Secondo Popow (*Ber.,* V., p. 501) questo chetone non si combina coi bisolfiti; io invece ho sempre ottenuto un bel composto cristal-

(1) Berichte, V, p. 501.

lino con soluzione di bisolfito sodico, tanto preparato sciogliendo il bisolfito nell'acqua, quando facendo passare in eccesso il gas solforoso nella soluzione di carbonato sodico.

Gr. 14,8 di etilbenzilchetone furono mescolati con 22 cm³ di etere cianacetico e 65 cm³ di ammoniaca alcolica all' 11,5 %. Separata la cianacetamide, diluito il liquido acquoso con acqua, e precipitato con acido cloridrico, si ottengono subito 5,4 gr. di prodotto bianco, che greggio fonde a 220°-225° e che anche ricristallizzato più volte dall'alcool fonde sempre a 222°-226°.

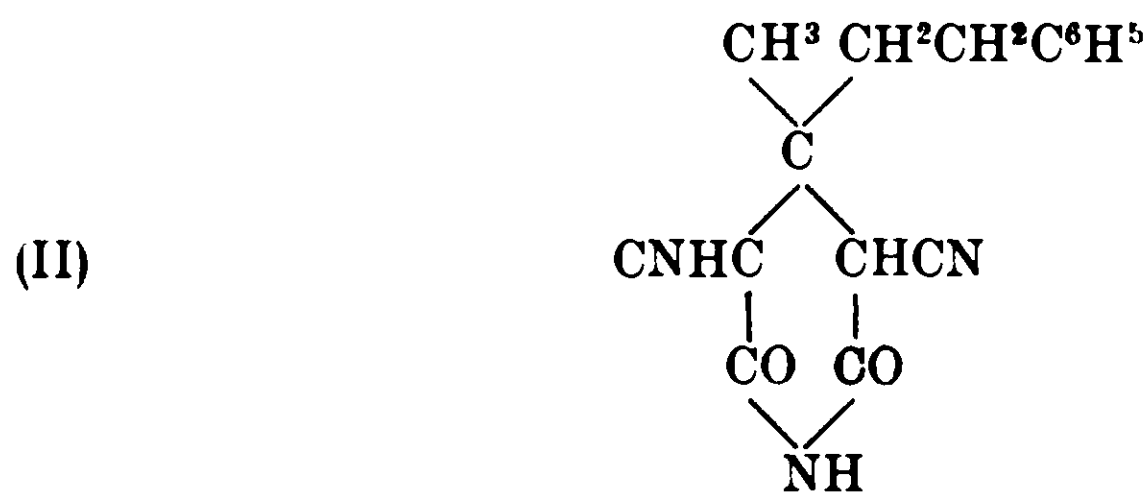
I. Gr. 0,1230 fornirono 16,1 cm³ di N a 16°.5 e 751 mm.

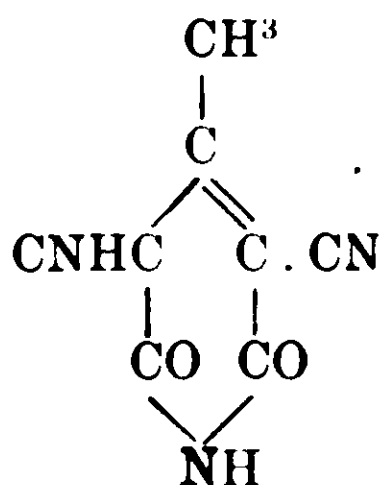
II. Gr. 0,1196 diedero $CO^2 = 0,2990$ e $H_2O = 0,0581$.

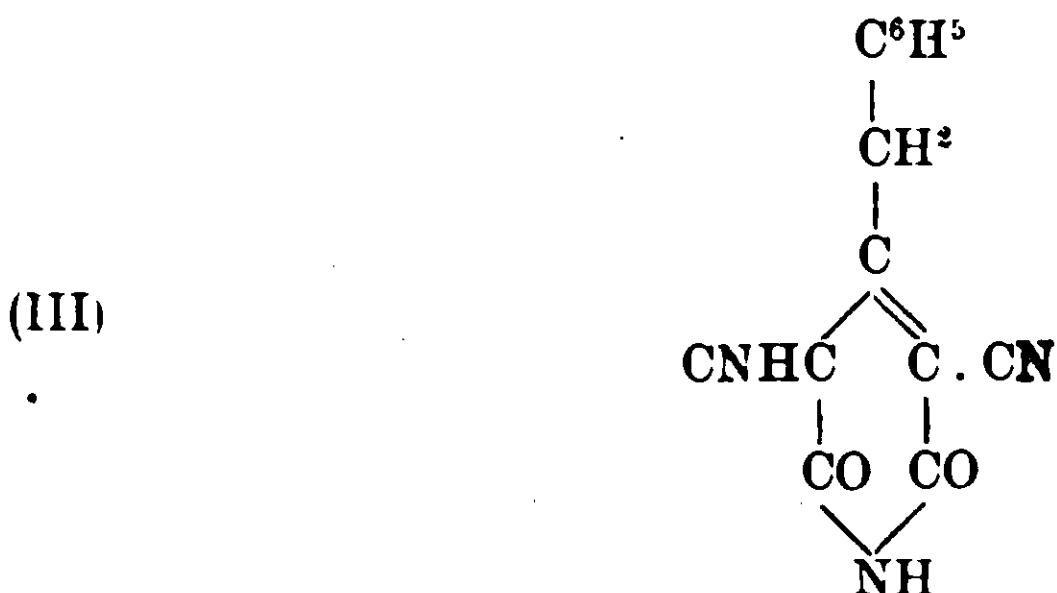
Da cui:

	trovato		calcolato per $C^{16}H^{15}N^3O^2$
	I	II	
C =	—	68,18	68,33
H =	—	5,44	5,34
N =	14,94	—	15.04

Il composto ottenuto è dunque isomero con il derivato dal *metilfenetilacetone* $C^6H^5CH^2CH^2COCH^3$, che ho ottenuto nel 1901:

```
      CH³ CH²CH²C⁶H⁵
         \ /
          C
         / \
(II)  CNHC   CHCN
         |   |
         CO  CO
          \ /
           NH
```

Questo (II), neutralizzato con ammoniaca, si decomponeva in etilbenzene e metildicianglutaconimide:

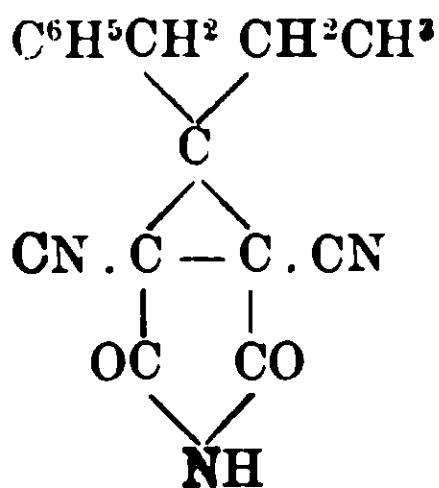
```
           CH³
           |
           C
          / \\
      CNHC    C . CN
          |   |
          CO  CO
           \ /
            NH
```

L'isomero descritto ora (I) deve scomporsi in etano e benzildicianglutaconimide:

```
          C6H5
           |
          CH2
           |
           C
          / \\
(III)  CNHC   C.CN
          |   |
         CO   CO
           \ /
           NH
```

oppure in *toluene* e etildicianglutaconimide. Il composto III dovrebbe essere identico col derivato dall'*aldeide fenilacetica.*

Derivato bromurato:

La etilbenzildicianglutarimide assorbe il bromo. Sospesa la sostanza in acido acetico glaciale e trattata con 2 molec. di bromo in soluzione acquosa, si ha il prodotto bromurato bianchissimo in quantità teorica (da 1 gr. si hanno gr. 1,5).

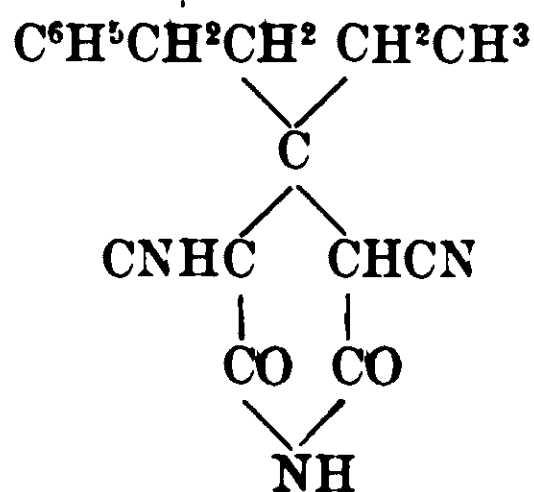
Questo poi, sciolto in alcool a 90° e fatto bollire con acido formico al 50 %, perde tutto il bromo e dà pressochè la quantità teorica (0,8 invece di 0,9) di un bel prod. cristallizzato bianchissimo, che fonde a 226°-228°. Questo prodotto non fu analizzato, ma senza dubbio deve essere:

```
C6H5CH2 CH2CH3
      \ /
       C
      / \
 CN.C --- C.CN
    |     |
   OC     CO
     \   /
      NH
```

4) **Etilfenetilchetone** o **fenilpropione**:

$$C^6H^5CH^2CH^2 . CO . CH^2CH^3.$$

Pare che non si combini coi bisolfiti.

Etilfenetildicianglutarimide o γγetilfenetilββ'dicianαα'diossipiperidina :

```
C⁶H⁵CH²CH² CH²CH³
        \  /
         C
        / \
   CNHC     CHCN
      |     |
      CO    CO
        \  /
         NH
```

Gr. 8,1 di fenilpropione furono mescolati con 11,3 di etere cianacetico e poi 33 cm^3 di ammoniaca alcoolica all' 11,5 %. Dopo 36-48 ore si raccoglie la cianacetamide, si lava con alcool e poi il liquido alcoolico diluito con acqua ed esaurito con etere, viene precipitato con acido cloridrico. Si ottiene 2,6 gr. di prodotto. In un'altra operazione da 16,2 di chetone si ottengono 4,1 gr. di prodotto.

Come si scorge, il prodotto è in piccola quantità. Non ho esaminato quali altre sostanze si formano.

La sostanza ricristallizzata fondeva a 181°-183°.

I. Gr. 0,1763 (secca a 100°) fornirono 24 cm^3 di N a 23°,5 e 739 mm.

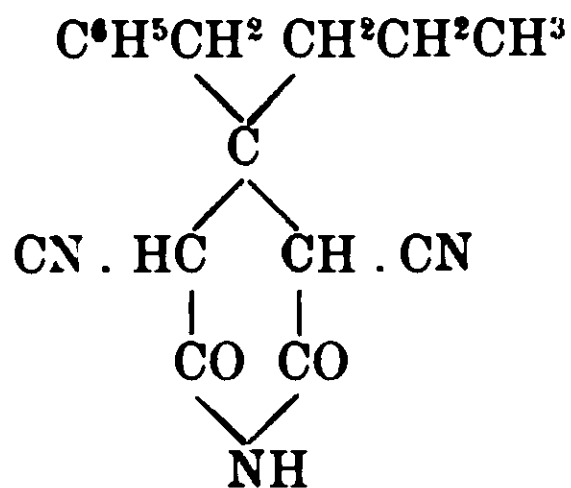
II. Gr. 0,1075 fornirono 13,2 cm^3 di azoto a 13°,5 e 749 mm.

Da cui :

	trovato		calcolato per $C^{17}H^{17}N^3O^3$
	I	II	
N %	14,9	14,25	14,4

5) **Propibenzilchetone** (o *fenil-1-pentanone*):

$C^6H^5CH^2 . CO . CH^2CH^2CH^3$.

Propilbenzildicianglatarimide o γγ **propilbenzilββ'diciananα'diossipiperidina** :

Gr. 16,2 di propilbenzilchetone, bollente a 237-240°, furono mescolati con gr. 22,6 di etere cianacetico ed al liquido, appena giallognolo, furono aggiunti 60-65 cm^3 di ammoniaca alcoolica all'11,5 %. Il liquido diventa subito molto giallo. Dopo 48 ore si raccoglie su filtro la cianacetamide che era cristallizzata, e si lava con alcool; si diluisce il liquido ammoniacale con acqua, si esaurisce con etere e si precipita con acido cloridrico. Si ottengono 3,4 gr. di prodotto cristallino bianco.

In altra operazione coll'etere cianacetico metilico si ha la stessa quantità di prodotto.

La sostanza grezza fonde a 215°-220° e dopo ricristallizzazione dall'acqua fonde a 225°.

Gr. 0,1404 diedero 18,1 cm^3 di N a 18° e 733 mm.

Da cui:

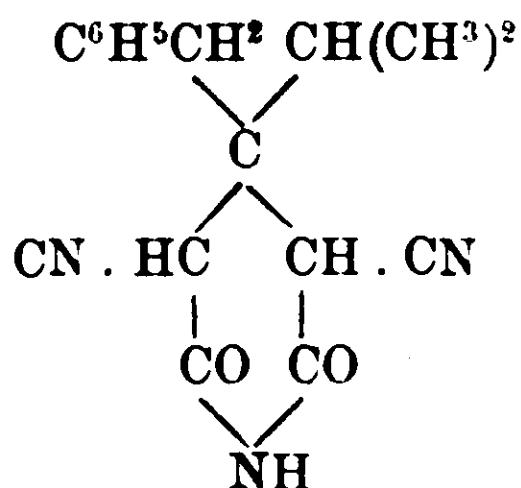
	trovato	calcolato per $C^{17}H^{17}N^3O^2$
N %	14,3	14,2

Anche di questo non ho creduto necessario di preparare nè il derivato *bibromurato* (che lo dà benissimo), nè la *3.3-propilbenzil. 1.2-diciantrimetilenimide* corrispondente.

6) **Isopropilbenzilchetone** (o *fenil1.metil.3-butanone.2*) :

$$C^6H^5CH^2 . CO . CH(CH^3)^2.$$

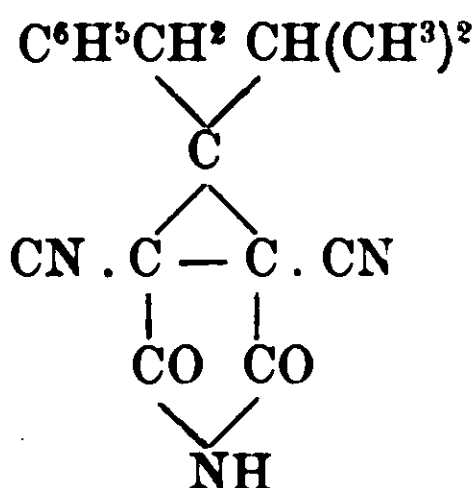
Benzilisopropildicianglutarimide o *γγbenzilisopropilββ'dicianαα'diossipiperidina :*

```
C6H5CH2 CH(CH3)2
      \ /
       C
      / \
CN . HC   CH . CN
     |    |
     CO   CO
      \  /
       NH
```

Questo chetone, della fabbrica Poulenc, non dà molto prodotto coll'etere cianacetico. Però dopo ricristallizzazione dall'alcool si ha un bel composto, che fondeva a 242°-245°, ma che dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool a 60 % cristallizzava in aghi incolori fusibili a 248°,5-249°,5.

Gr. 0,1143 diedero 16 cm^3 di N a 26°,5 e 745 mm., cioè:

	trovato	calcolato per
N %	15,1	14,3

Il composto sciolto in acido acetico glaciale e trattato col bromo, questo viene assorbito ed il prodotto bromurato trattato con alcool e acido formico al 50 % si sbromura facilmente, dando un bel composto cristallino incoloro fusibile a 255°-257°, molto probabilmente :

```
C6H5CH2 CH(CH3)2
      \ /
       C
      / \
CN . C — C . CN
     |   |
     CO  CO
      \ /
       NH
```

ma che non fu analizzato.

7) **Benzilisobutilchetone** :

$$C^6H^5CH^2 . CO . CH^2 . CH(CH^3)^2.$$

Questo chetone, trattato come i precedenti, fornisce coll'etere cianacetico una piccolissima quantità di prodotto di condensazione. Però il prodotto è cristallino e dall'alcool si ha in bellissimi aghi fusibili a 223°-223°. Non ne fu continuato lo studio.

Questo chetone pare non si combini coi bisolfiti.

Ricerche su alcuni prodotti gasosi della fermentazione putrida e l'odore dei tartufi.

Nota di I. GUARESCHI.

Già da moltissimi anni, sino dal 1883 e 1887, io mi sono occupato dello studio dei prodotti della putrefazione, specialmente per esaminare quei composti chimici scoperti da Francesco Selmi nel 1871 detti *ptomaine*; quelle lunghe ricerche furono in parte fatte insieme al compianto amico e collega Angelo Mosso ([1]), io per la parte chimica ed egli per la fisiologica. Allora io non mi occupai in modo particolare dei gas che si sviluppano nella putrefazione, ma bensì delle sostanze basiche, alcaloidee. Dei gas si occupò il Gautier.

Nelle mie ricerche recenti sulla attività chimica della calce sodata ([2]) io ho fatto osservare che quando mediante una corrente di

([1]) I. Guareschi e A. Mosso, Les ptomaïnes. Recherches chimiques, phisiologiques et médico-légales. « Arch. Ital. de Biologie », 1883, t. II, p. 367 e t. III, p. 241 ; e « Journ. f. prakt. Chem. », 1883, t. 27, p. 425 e t. 28, p. 504 ; e « Boll. Soc. Chim. », 1884 ; ed in extenso pure, in « Riv. chim. med. e farm. », anni 1883 e 1884. — I. Guareschi, Ricerche sulle basi che si trovano fra i prodotti della putrefazione, « Ann. di Chim. e Farmacol. », 1887, VI.

([2]) I. Guareschi, La calce sodata quale energico reagente generale e sua grande attività chimica, in « Suppl. Ann. », 1915, voi. XXXI, e delle singolari proprietà della calce sodata, in « Atti R. Accad. delle Sc. di Torino », 1916, t. LI, p. 1111.

aria si fanno passare i gas e i vapori che si sviluppano da materie putrefatte animali o vegetali (uova, carne, intestini, piante, ecc.) attraverso uno strato di calce sodata i prodotti puzzolenti rimangono fissati dalla calce sodata, e dalla parte opposta non si sente più nessun odore nauseoso, ma bensì quello analogo all'odore del *tartufo* fresco. Io notai il fatto e mi proposi di studiarlo.

La calce sodata, specialmente quella recentemente preparata e ben conservata in vasi chiusi alla lampada, agisce in modo straordinario su un gran numero di gas e di vapori, come io dimostrai pel primo: e di conseguenza agisce pure sui molteplici gaz e vapori prodotti nella putrefazione delle sostanze le più diverse, quali sono: le carni, le uova, il cervello, il sangue, il fegato, le intestina, i pesci, le piante e specialmente quelle monocotiledoni, ecc. I gas o vapori puzzolenti che si sviluppano, fatti passare anche rapidamente attraverso la calce sodata, vengono fissati, eccetto l'ammoniaca, la trimetilamina, le carbilamine e qualche altro gas non ancora determinato. In ogni caso il miscuglio gasoso che passa oltre alla calce sodata non ha più affatto l'odore sgradevole. Ciò si spiega tenendo conto dei fatti da me esposti in ricerche precedenti, cioè del facile assorbimento dell'acido solfidrico, del mercaptano, delle aldeidi, ecc., per mezzo della calce sodata. L'*indolo* e lo *scatolo* sono due sostanze che contribuiscono a dare l'odore nauseante ai prodotti della putrefazione, ed anch'essi sono assorbiti dalla calce sodata. Anche gli acidi grassi volatili (acidi: propionico, butirrico, valerianico, caproico) si trovano fra i prodotti della putrefazione e contribuiscono a produrre il cattivo odore, ma anch'essi vengono facilmente assorbiti dalla calce sodata.

Gli esperimenti furono quasi sempre da me fatti col lasciar putrefare le sostanze entro matraccio munito di un tappo a due fori, per uno dei quali passa un tubo di vetro ricurvo che termina quasi al fondo del matraccio stesso, e l'altro più corto per l'uscita dei gas. Oppure anche dentro grosse boccie di Habermann. Si può mediante un gasometro od un aspiratore far passare una regolare corrente di aria che sposta i gas o vapori del matraccio ed insieme passano attraverso un tubo ad U contenente la calce sodata e dopo questa attraverso a dei tubi a bolle o piccole boccie di Habermann coi reattivi adatti, quali il nitrato d'argento, la soluzione alcalina di piombo,

il cloruro mercurico, il permanganato potàssico, o l'acido solforico concentrato con poco acido cromico, ecc.

Se occorre, si fa passare il gas attraverso un piccolo tubo a bolle di Mitscherlich, contenente poca soluzione satura di acido cromico, e scaldato a bagno-maria. Si può anche far putrefare la sostanza entro al matraccio sovraindicato e tenere chiuso il tubo ricurvo che va sino al fondo. Così il gas si accumula e per successivi spostamenti dell'aria si può avere più gas con odore di tartufo. Così si opera quando è grande la quantità di gas sviluppato, come ad esempio nel caso del pesce putrefatto. Allora con una morsetta si può regolare lo sviluppo del gas e raccoglierlo in un azotometro.

Cosa curiosa, sino dai primi giorni notai che i gas provenienti specialmente dalla putrefazione del fegato, delle feci, dell'intestino ed in particolar modo dal cervello e dal pesce, e che non sono fissati dalla calce sodata, posseggono un odore non sgradevole, anzi gradevole, il quale ricorda in modo molto evidente ed intenso quello dei tartufi!

Quando il gas proviene da liquidi putrefatti alcalini che producono ammoniaca, trimetilamina, ecc., quale è il caso specialmente del pesce e del cervello, è bene farlo passare prima attraverso una boccia o un tubo a bolle contenente dell'acido solforico al 50-60 %.

Nei mesi da maggio ad agosto 1916 provai anche con molte e diverse piante, quali: il tulipano, l'*iris germanica* e *florentina*, l'*aster chinensis* delle Asteroidee, il *Phlox paniculata* delle Palemoniacee, colle grosse margherite ordinarie, colle ortensie, ecc.

Questo odore così caratteristico e sensibile si mantiene a lungo; ed invero ancor dopo otto mesi, o un anno, dacchè le materie sono putrefatte, manifestano, operando come ho detto, l'odore del tartufo.

Ho fatto delle esperienze anche con funghi mangerecci freschi:

Grammi 175 di boleto ordinario, di qualità ottima, furono posti in una boccia di Habermann. Dopo alcuni giorni incominciarono a liquefarsi [1] e dopo 15 giorni tutta la massa era liquefatta ed aveva reazione acida. Fatto passare il gas attraverso la calce sodata, non dava odore di tartufo.

Dopo un mese il liquido ha lievissima reazione acida, quasi neutra, odore sgradevole. Dopo il passaggio del gas attraverso calce sodata

[1] Il 30 settembre 1916; temp. 15°-20°.

si nota l'*odore gradevole di tartufo fresco*, la calce si scalda per l'acido carbonico ed imbrunisce assai poco, perchè si sviluppa pochissimo acido solfidrico.

Il 28 maggio 1917 saggiai nello stesso modo il liquido che era rinchiuso nella boccia di Habermann; si sentiva ancora l'odore gradevole del tartufo, anche dopo il passaggio attraverso all'acido solforico 50-60 %.

Considerato dal lato alimentare, il tartufo fresco, a cagion d'esempio quello della Dordogna, ha, secondo Balland (1905) [1], la composizione seguente:

	Normale	Secco
Acqua	74,2	0,0
Materie azotate	6,6	25,7
» grasse	0,75	2,9
» estrattive	14,8	57,3
Cellulosa	1,1	7,5
Ceneri	1,7	6,5

La quantità delle materie azotate non sarebbe dunque tanto piccola.

Se si lascia alterare, a sè, entro boccia di Habermann del tartufo fresco, l'odore del tartufo non cresce e non si sente quasi mai l'odore di materie putrefatte; il liquido si mantiene acido per lunghissimo tempo, e molto acido, mentre nelle altre sostanze da me esaminate l'odore di tartufo si manifesta principalmente quando si ha la vera putrefazione ed il liquido ha reazione neutra o meglio alcalina.

Benchè mi sia accorto che la quantità del nuovo prodotto sia piccolissima, ho voluto esaminarne alcune proprietà. Innanzi tutto dirò che nella putrefazione specialmente del pesce e del cervello, i gas più abbondanti prodotti sono l'acido carbonico, l'idrogeno, l'acido solfidrico, che vengono assorbiti, eccetto l'idrogeno. Raccogliendo il gas, dopo scacciata l'aria, in un azotometro con potassa al 40 %, il gas che non è assorbito, è infiammabile, ha i caratteri dell'idrogeno, ma mantiene, anche attraversata la potassa concentrata, l'odore del tartufo.

[1] A. Balland. Les aliments, II, p. 36.

Per saggiare il gas l'ho fatto passare prima attraverso l'acido solforico al 50 60 % per trattenere i gas di natura alcalina, poi attraverso un lungo strato di calce sodata.

Questo prodotto gazoso, o allo stato di vapore, ha i caratteri seguenti:

1. Possiede l'odore caratteristico del tartufo.

2. Non ha reazione alcalina, nè reazione acida. Cioè non ha proprietà alcaline nè acide.

3. Non intorbida nè riduce il nitrato d'argento in soluzione acquosa.

4. Non altera la soluzione alcalina di acetato di piombo.

5. Non è fissato dalla calce sodata nemmeno se fatto passare per un lungo strato (40 a 50 cm.).

6. Non contiene bromo.

7. Riduce a temperatura ordinaria la soluzione acquosa di permanganato potassico neutra o acidulata con acido solforico.

8. Riduce l'acido cromico sciolto in piccola quantità nell'acido solforico concentrato e la soluzione si colora in verde azzurro.

9. Non è alterato passando attraverso ad acido solforico al 50-60 %.

10. È assorbito dall'acido solforico concentrato ed allora il gas perde il suo odore gradevole di tartufo. La soluzione solforica riduce prontamente l'acido cromico.

11. Fatto passare attraverso alla soluzione acquosa satura di acido cromico scaldata a 100°, l'odore del gas scompare e parte dell'acido cromico rimane ridotta [1].

12. Il gas fatto passare attraverso una soluzione di cloruro d'oro al 2,5 % la colora in ranciato, poi precipita. Se la soluzione è acidulata con acido cloridrico, il precipitato è appena giallognolo. Le soluzioni diluitissime di cloruro d'oro si colorano con questo gas o vapore in giallo più intenso.

Non riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

13. Non ho potuto ancora riconoscere se contenga o no dell'azoto e nemmeno se contenga del solfo. Ma spero di poter prose-

[1] Alcune di queste reazioni possono essere in parte dovute anche all'idrogeno.

guire queste ricerche, dopo che avrò, se non esaurito, almeno esposto in gran parte il mio programma, che mi sono proposto, sulla chimica nella alimentazione.

Purtroppo intorno alla natura di questo gas, o forse nuovo prodotto della putrefazione, che possiede l'odore e le reazioni indicate, nulla o quasi nulla posso dire. A me pare ora un nuovo prodotto della putrefazione rimasto mascherato dagli altri gas e vapori, ma riconosciuto solamente alle reazioni chimiche negative e all'odore. Ho tentato di raccoglierlo in matraccio a lungo collo raffreddato con miscela di ghiaccio e sale, ma senza risultato. Ho fatto delle esperienze con solventi speciali, quali oli, olio di paraffina, ecc.; ma ne sciolgono poco; nell'acqua si scioglie poco. Però anche dopo che il gas con odore di tartufo fresco ha gorgogliato attraverso varie bolle piene di acqua (tubo di Mitscherlich) conserva il suo odore gradevole e dà le reazioni sovraindicate. L'acqua saturata di questo prodotto conserva a lungo l'odore del tartufo tresco e dà pure le reazioni descritte. Certamente non ha funzione acida, anche debole, nè fenolica, nè di aldeide e probabilmente nemmeno di etere, perchè questi composti sarebbero assorbiti dalla calce sodata.

Non è idrogeno fosforato PH^3, o arsenicale, diluito con gas inerti (idrogeno o metano), e in questo caso anche l'aria, perchè non ha azione riducente sul nitrato d'argento.

Il profumo del tartufo è come quello del muschio, e di alcuni fiori, così acuto che bastano delle minime traccie per percepirne la sensazione, e non se ne conosce la natura, come non si conosce quella del muschio e di alcuni profumi delle piante.

Notevole è il fatto della sua, direi, stabilità, e permanenza, tra i prodotti della putrefazione.

Berthelot ha fatto delle ricerche interessanti sulla sensibilità dell'olfatto per percepire l'esistenza di traccie minime di sostanze odorose. Sensibilità che supera quasi quella dello spettroscopio.

Nessuno di coloro che si sono occupati della putrefazione, e sono moltissimi, ha mai accennato al fatto da me osservato, appunto perchè non hanno mai pensato di fissare colla calce sodata o con miscela intima di calce e soda, i materiali che producono l'odore nauseoso dei prodotti della putrefazione.

Perchè questo prodotto si trova fra le sostanze formatesi nella putrefazione, non vuol dire che anche il profumo naturale del tartufo si formi per un processo putrefattivo. Ed invero l'*indolo* e lo *scatolo* :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH \quad e \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CCH^3 \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH$$

non trovansi forse tra i prodotti della putrefazione? Ebbene noi li troviamo nel profumo di alcuni fiori. Hesse (1) trovò 2,5 % di indolo nell'assenza del *Jasminum grandiflorum* L. Si pensi che 100 kg. di fiori di gelsomino diedero 2,5 gr. di essenza.

Le feci umane, le più puzzolenti, le più putrefatte, e nauseose, dànno lo stesso odore di tartufo: basta far passare il gas prima attraverso all'acido solforico al 50-60 % (e non è necessario), poi attraverso alla calce sodata. Questo odore permane ancora dopo più di un anno dacchè le feci erano in inoltrata putrefazione. E si noti che la calce sodata fissa anche l'indolo e lo scatolo.

Che certi odori o profumi gradevoli possano contenere delle sostanze di odore sgradevole ne abbiamo molte altre prove. L'*indolo* fu trovato nella essenza di Neroli insieme all'antranilato di metile (2). Verschaffert (3) trovò l'indolo nei fiori di varie specie di *citrus*. Riguardo all'indolo nei fiori della *Visnea Mocanera* delle Ternstromiacee, si vegga in un lavoro di Borzi (4).

Lo *scatolo* fu trovato da Dunnstan nel legno del *Celtis reticulosa* di Giava, Ceylan, ecc. (5) e secondo Schimmel (6) il *pirrolo* C^4H^4NH si troverebbe nell'essenza del *Citrus Bigaradia* Risso, e un *N-alchilpirrolo* si troverebbe nell'essenza di Neroli (7).

(1) Berichte, 1899, t. XXXII, p. 2611.

(2) Hesse e Zeitschel, « J. pr. Chem. » (2), t. **66**, p. 504.

(3) « **Rec. Trav.** Bot. Néerl. », I, **1904**, e Semmler, Die Aetherischen Oele, IV, p. 379.

(4) « Rendic. Lincei », **1904**, XIII, p. 372, e in Semmler, loc. cit. IV, p. 379.

(5) « Pharm. Journ. », **1889**, XIX, p. 1010, e Berichte, **XXII**, Ref. p. **441**; Semmler, IV, p. 380.

(6) « Schimmel's Bull. », **1902**, II, p. 65.

(7) Semmler, Die Aetherischen Oele. voi. IV, 1907, p. 375.

Avevo pensato, nel caso mio, anche alla possibilità della formazione del *solfuro di metile* di Regnault [1] $(CH^3)^2S$, ma questo solfuro ha un odore che è dei più sgradevoli. Egli è vero però che quando fosse in piccolissima quantità potrebbe manifestare l'odore buono. Ma la calce sodata assorbe i mercaptani e gli eteri ed è quindi assai poco probabile che l'odore del tartufo sia dovuto a questo corpo.

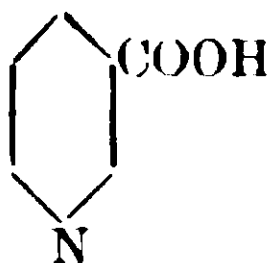
Potrebbe venire il dubbio della presenza di qualche carburo non saturo, quali: il *valilene* $CH^3 . CH = C = CH^2$, bollente a 50° e che ha odore agliaceo; l'*eritrene* $CH^2 = CH - CH = CH^2$, o crotonilene, che si trova fra i liquidi della compressione del gas illuminante: l'*allilene* $CH^3 . C \equiv CH$, gas di odore agliaceo, che si ossida coll'acido cromico dando acido propionico e col permanganato dà acido malonico; l'*allene* $CH^2 = C = CH^2$, gas che non reagisce coi sali rameosi e argentici e col $HgCl^2$ dà precipitato bianco. Non dà le reazioni dell'*acetilene* $CH \equiv CH$.

Ma questi carburi restano esclusi per varie cagioni, ed anche per il fatto che il gas combustibile, l'idrogeno, che rimane, dopo assorbiti l'acido carbonico, il solfidrico, ecc., brucia con fiamma perfettamente incolora; ma delle traccie non possono escludersi.

Del resto si sa che le materie albuminoidi putrefacendosi non sviluppano gas idrocarburati. I gas delle uova putrefatte, a cagion d'esempio, constano di:

CO^2	30,5 %
H^2	10,2 »
N	29,3 »
H^2S	piccole quantità.

Pensai inoltre alla possibilità di un nucleo piridinico in quantità minima mescolato all'aria. Ed invero trovasi la piridina nel tuselöl, cioè nei prodotti della fermentazione delle materie amidacee, insieme ad albuminoidi. Ed ora sappiamo che l'acido *2-piridincarbonico* o *β-piridincarbonico* o *nicotinico* $C^5H^4N . COOH$, ossia:

[1] V. Regnault, « A. Ch. », 1839 (2). t. 71, p. 391. Si noterà che il $(CH^3)^2S$ si forma anche dall'acciaio o dal ferro con acido cloridrico.

trovasi nella crusca del riso.

Ma il passaggio del gas attraverso l'acido solforico al 50-60 % tratterrebbe le supposte traccie di piridina.

Notisi inoltre che molte sostanze hanno odore gradevole se in piccolissima quantità e sgradevole se in quantità grande [1].

Come pure l'odore dipende talvolta dallo stato di purezza: alcune sostanze hanno odore sgradevole se non affatto pure, mentrè hanno odore gradevole se affatto purissime.

Alcuni odori si neutralizzano tra loro e ciò dipende molto dalla costituzione chimica. Certi odori mascherano completamente altri odori, benchè questi siano molto sensibili. Questo è il caso mio dei prodotti puzzolentissimi della putrefazione, che mascherano quello di tartufo.

Dalle esperienze soprariferite posso concludere che il profumo o odore del tartufo fresco, da me osservato nelle materie putrefatte, è dovuto a una o più sostanze, gasose o molto volatili, che si formano durante la putrefazione delle materie albuminoidi; ma la loro natura rimane ancora sconosciuta.

Torino. — R. Università, giugno 1917.

(1) Zwaardemaker (Die Physiol. des Geruches, Leipzig, 1895, e l'articolo Oli Essenziali, in « Nuova Enciclop. Chim. », IX, p. 1192) ha proposto un olfattometro.

Il tiofenolo nei fenoli sintetici.

Nota di G. CAPPELLI.

Dei fenoli sintetici che si trovano in commercio, qualcuno pur corrispondendo nel complesso ai saggi di purezza voluti, è caratterizzato da un odore marcatamente penetrante e disgustoso, che passa così decisamente nelle sue soluzioni acquose da renderle inadatte agli usi cui sono normalmente destinate. La particolarità sgradevole dei fenoli di cui trattasi, è stata, da taluno, attribuita alla presenza di tiofene, che è sempre contenuto, come è noto, nel benzolo usato nella preparazione del fenolo. Ma non è stata mai dimostrata sperimentalmente tale supposizione, che in verità non mi è mai sembrata molto fondata: basta infatti rammentare che il tiofene è un liquido *quasi inodoro* che bolle a 84°. Se pensiamo che la prima fase delle operazioni colle quali ordinariamente si trasforma il benzolo in fenolo, consiste nel trattamento con acido solforico, per trasformarlo in acido benzensolfonico, e se pensiamo che il tiofene, come è noto, per azione dell'acido solforico concentrato, già a freddo, si trasforma facilmente in acido tiofensolfonico ([1]) è chiaro che il tiofene che era contenuto nel benzolo non può passare, inalterato, nel fenolo. Piuttosto era logico supporre che mentre si compie, nelle fabbriche, la seconda fase della trasformazione del benzolo in fenolo (fusione del benzensolfonato alcalino con alcali) l'acido tiofensolfonico prodottosi nella prima fase, venisse trasformato in qualche derivato tiofenico di odore sgradevole che rimanesse nel fenolo sintetico commerciale. Dalle esperienze di V. Meyer ([2]) si sa soltanto che l'acido tiofensolfonico per distillazione secca rigenera tiofene, e si sa che la fusione dell'acido tiofensolfonico con idrati alcalini non porta ad un ossitiofene analogo al fenolo: ma, V. Meyer non dice che cosa si formi in queste condizioni. Non è forse improbabile che per azione dall'alcali ad alta temperatura l'acido tiofensolfonico si decomponga profondamente con rottura dell'anello. Per quanto poi si riferisce agli ossitiofeni, è noto che gli

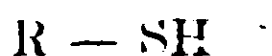
([1]) V. Meyer B., 16, 1465 (1883).
([2]) V. Meyer Die Thiophengruppe Braunschweig, 1888, pag. 145.

ossitiofeni preparati da Lanfry [1] per azione dell'acqua ossigenata sul tiofene, sono sostanze di odore piuttosto gradevole.

Fino dalle prime ricerche che ebbi occasione di eseguire sui fenoli carichi del disgustoso odore sopra rammentato raccolsi sempre prova negativa, in riferimento alla presupposta presenza del tiofene. Sui numerosi campioni di fenolo che mi potei procurare, come pure sulle frazioni raccolte prima di + 100°, nella distillazione frazionata di tali campioni, ricercai i derivati tiofenici mettendo a profitto le note reazioni colorate, che sono il mezzo più sicuro per svelare la presenza del tiofene e derivati: cioè, la reazione dell'indofenina (con acido solforico concentrato e isatina, a freddo e a caldo) e la reazione di Laubenheimer (acido solforico concentrato e fenantrenchinone) ma *sempre* ebbi risultato negativo. D'altra parte è importante notare che dopo aver distillato frazionatamente il fenolo dotato di sgradevole odore, sono le frazioni bollenti sopra + 169°, e non quelle bollenti a più bassa temperatura che conservano l'odore disgustoso.

Se dunque le considerazioni che sopra ho esposte non fossero già di per sè decisamente conclusive, per escludere che l'odore disgustoso di alcuni fenoli sintetici sia dovuto a composti tiofenici, i saggi da me eseguiti bastano per dimostrare tutta l'inconsistenza di tale supposizione. Se si pensa poi che soltanto *alcuni* dei fenoli sintetici hanno lo sgradevole odore sopra rammentato, mentre il benzolo usato come prodotto di partenza è benzolo greggio che contiene *sempre* tiofene, bisogna concludere che la sostanza che impartisce al fenolo l'odore sgradevole in questione, non deve provenire dal benzolo, ma piuttosto da difetti, o accidentalità causali, di fabbricazione.

Lo speciale cattivo odore mi fece invece pensare a composti composti solforati del tipo dei mercaptani e precisamente al fenilmercaptano o tiofenolo, e le ricerche che ho eseguite a questo scopo hanno confermato l'esattezza di tale supposizione. E' noto che i mercaptani del tipo:

$$R - SH$$

(1) Lanfry C. R., 153, 73 (1911).

sono caratterizzati dalla facilità con la quale l'idrogeno del solfidrile può essere sostituito dai metalli, specialmente dai metalli pesanti, per dare origine a composti salini (mercaptidi).

Per ricercare il tiofenolo, nei diversi campioni di fenolo che ebbi a disposizione, feci fondere il fenolo a bagno-maria e lo mantenni fuso aggiungendo alcool nella proporzione del 5 %.

Alla massa liquida e raffreddata aggiunsi soluzione alcoolica al 10 % di cloruro mercurico, agitai alquanto e lasciai in riposo per qualche giorno. Raccolsi un precipitato bianco quasi inodoro, e notai la scomparsa totale dell'odore disgustoso nel fenolo filtrato. La sostanza bianca che avevo raccolta, fu lavata con alcool freddo, e ripetutamente cristallizzata dall'alcool bollente. Infine fu seccata. Ottenni in tal modo una sostanza cristallizzata in aghi bianchi splendenti che sottoposi all'analisi:

Gr. 0,6042 di sostanza dettero gr. 0,3305 di HgS. Donde per cento:

Trovato: Hg 47,15.

per $(C_6H_5 - S)^2Hg$; Calcolato: Hg 47,89.

Per una ulteriore identificazione feci i saggi seguenti:

Gr. 1 di sostanza posta in un palloncino, fu decomposta con acido cloridrico, e il tiofenolo liberatosi fu trascinato mediante distillazione in corrente di vapore. Raccolsi il tiofenolo:

a) ne sciolsi una piccola quantità in acido solforico concentrato e per riscaldamento della soluzione constatai la colorazione rossa ciliegia che divenne poi azzurra, caratteristica del tiofenolo;

b) disciolsi in 5 cc. di alcool tutta la quantità rimastami di tiofenolo, trattai la soluzione alcoolica con 2 cc. di ammoniaca e lasciai svaporare questa soluzione all'aria fino a secchezza. Il residuo era costituito di aghi splendenti di bisolfuro di fenile, che caratterizzai determinandone il punto di fusione che risultò + 60°.

Ripetendo le stesse esperienze con una soluzione alcoolica di acetato di piombo, invece che con cloruro mercurico ebbi analoghi risultati, con la differenza che il mercaptide piombico, solo in parte si deposita come precipitato giallo; mentre in parte rimane disciolto nel fenolo colorandolo in giallo.

***

Dopo di aver dimostrato con queste semplici esperienze, che lo sgradevole odore dei fenoli sintetici di cui trattasi è dovuto alla presenza di tiofenolo, è del maggiore interesse ricercare la ragione per cui esso si ritrova, qualche volta, nel fenolo sintetico, e come può essersi formato nel corso del procedimento che generalmente si segue nelle fabbriche. Se confrontiamo le formule dell'acido benzensolfonico e del tiofenolo:

$$C_6H_5 - SO_3H \qquad C_6H_5 - SH$$

è facile pensare che la formazione del tiofenolo sia dovuta ad una energica riduzione dell'acido benzensolfonico. Ed in verità nella seconda fase del procedimento di fabbricazione del fenolo sintetico vengono ad avverarsi condizioni tali, in cui sembrerebbe possibile un'energica riduzione. Come è noto, in questa seconda fase avviene la trasformazione del benzensolfonato alcalino in fenolo, mediante fusione con alcali caustico, e si forma del solfito alcalino che, in secondo tempo, ossidato dall'alcali caustico in eccesso si trasforma in solfato, con sviluppo di idrogeno. Si tratta perciò di vedere se il solfito di soda e l'alcali caustico in primo tempo, e l'idrogeno nascente in secondo tempo, sieno capaci di ridurre un pò di benzensolfonato a tiofenolo.

Quello che sappiamo in rapporto alla riduzione degli acidi solfonici, non autorizza una risposta affermativa a questo quesito. Infatti, è stato osservato che gli acidi solfonici possono con facilità essere ridotti in acidi solfinici, trattando i *loro cloruri* con solfito di soda e lisciva di soda [1] o con polvere di zinco ed alcool [2] oppure con amalgama di sodio [3]. E a loro volta gli acidi solfinici possono essere facilmente ridotti in mercaptani dall'idrogeno nascente. Sono stati così preparati i tioderivati più diversi quali lo xililmercaptano,

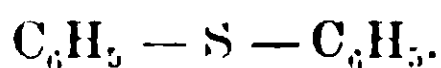
(1) Limpricht B., 25, 75, 3477.
(2) Otto e Schiller B., 9. 1584 (1876); Otto. Rossing Troger J. pr. Ch., 47, 95 (1893).
(3) Gabriel e Deutsch B., 13. 388 (1880).

tioguaiacolo, etossitiofenolo, acido tiosalicilico, acido tionaftolsolfonico ecc. [1]. Non solo, è altresì ben noto che quando si parta *dai cloruri* degli acidi solfonici, non è necessario passare per gli acidi solfinici per giungere ai mercaptani, perchè il tiofenolo ad es. può direttamente e con facilità essere preparato riducendo con idrogeno nascente il cloruro dell'acido benzensolfonico [2].

L'idrogeno nascente, svolto da zinco ed acido solforico, è dunque capace di trasformare in tiofenolo, il *cloruro* dell'acido benzensolfonico, ma è cosa ben diversa la riduzione di un acido o del suo cloruro: si tenga presente a questo proposito il diverso modo di comportarsi degli acidi carbossilici e dei loro cloruri rispetto agli agenti riducenti.

Alcune esperienze di Stenhouse [3] hanno invece speciale interesse per spiegarci la presenza del tiofenolo in alcuni fenoli sintetici del commercio.

Stenhouse, sottoponendo alla distillazione secca il benzensolfonato sodico in una storta di rame, isolò fra i prodotti oleósi della decomposizione un pò di solfuro di fenile

$$C_6H_5 - S - C_6H_5.$$

Ripetendo l'esperienza in una storta di ghisa, e ridistillando poi il prodotto oleoso, prima in una storta di rame, e infine in una di vetro, insieme a solfuro di fenile isolò molto tiofenolo. Le esperienze di Stenhouse provano dunque che nella decomposizione pirogenica del benzensolfonato di sodio, in storte di ferro, si produce tiofenolo, e che in storte di rame si forma invece un poco di solfuro di fenile. E che la presenza del rame sia capace d'impedire la formazione del tiofenolo, lo prova il fatto che distillando il benzensolfonato di sodio con trucioli di rame in una storta di ferro, si ottiene sole piccole quantità di tiofenolo, mentre il rame viene superficialmente trasformato in solfuro.

Riferendosi alle esperienze di Stehouse, la presenza del tiofenolo

(1) Gattermann B., 32, 1147 (1899); Otto, Rossiug, Troger J. pr. Ch., 47, 96 (1893).
(2) Vogt A., 119. 142 (1861); Bourgeois B., 28, 2319 (1895).
(3) Stenhouse A., 140, 284 (1866); 149, 42 (1869).

in alcuni fenoli sintetici del commercio, è molto probabilmente da attribuirsi al fatto, che mentre nelle fabbriche si opera la fusione del benzensolfonato con alcali, alcune particelle di benzensolfonato (non ben mescolato con l'alcali) a contatto del ferro delle storte subiscono una disossidazione nel senso osservato da Stenhouse, con formazione di tiofenolo.

Era giusto infine proporsi il quesito della depurazione di questi fenoli sintetici contenenti tiofenolo. Tale depurazione non la potei compiere con mezzi fisici, per es. mediante distillazione frazionata perchè probabilmente, a causa che il fenolo e il tiofenolo hanno punti di ebollizione abbastanza vicini (+ 183° e + 169°,5) anche con accurato frazionamento, non riuscii a separarli completamente. Dovetti ricorrere a mezzi chimici e precisamente mettere a profitto la capacità che ha il tiofenolo, più del fenolo, di formare sali insolubili con i metalli pesanti. Vidi che gli ossidi metallici non si prestano molto bene: l'ossido di mercurio, l'ossido di rame e gli ossidi di piombo, reagiscono lentamente tanto a freddo che a caldo e non eliminano mai completamente il tiofenolo dal fenolo che lo contiene.

Il trattamento del fenolo liquefatto con soluzioni alcooliche di sali di metalli pesanti è il metodo che mi dette ottimi risultati. Nella pratica però sono da escludersi i sali di argento a causa del loro prezzo, i sali di rame e di piombo, perchè il loro mercaptide è parzialmente solubile nel fenolo colorandolo in giallo; meglio di tutti corrisponde allo scopo una soluzione alcoolica di cloruro mercurico al 10 %.

Si fa fondere il fenolo e si mantiene liquido con l'aggiunta di un pò di alcool: per ogni chilogrammo di fenolo si aggiunge circa 50 cc. di soluzione alcoolica di cloruro mercurico al 10 %, e più, ove si veda che un'ulteriore aggiunta produce ancora precipitato, agevolato magari mediante leggiero riscaldamento.

L'eccesso di cloruro mercurico si elimina con semplice rapidità aggiungendo al liquido limpido, dei trucioli di rame o del rame in lamine. Dopo un paio di giorni tutto il mercurio si è depositato sul rame.

Dopo essersi assicurati, mediante saggi con idrogeno solforato della completa eliminazione del mercurio, si decanta il liquido limpido e lo si distilla frazionatamente. Le frazioni che passano prima di + 179° risultano per la massima parte di acqua e di alcool (che può essere recuperato quasi completamente). Ciò che distilla fra + 179° e + 183° è fenolo perfettamente puro e di odore tenue caratteristico.

Il mercurio depositato sul rame si può, quando si voglia, recuperare facilmente mediante distillazione.

Roma. — Laboratorio Chimico dell'Ispettorato di Sanità Militare.

Sull'acido nitro 2-4-fenilenditioglicolico e su alcuni suoi derivati coloranti.

Nota di C. FINZI e N. BOTTIGLIERI.

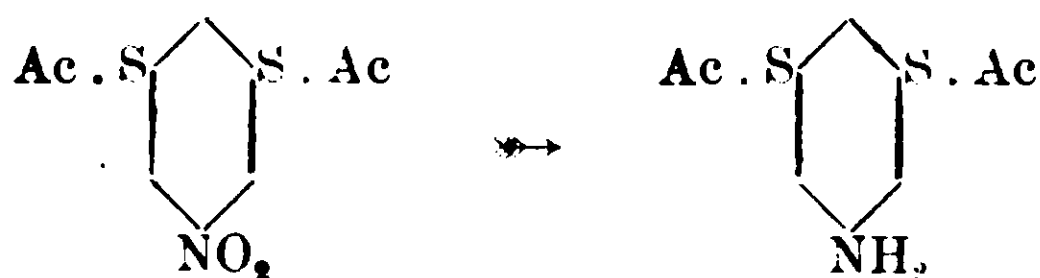
Il comportamento e lo studio degli eteri nitrotiofenolici, specialmente riguardo ai loro prodotti di riduzione, assumono una speciale importanza per la relazione che questi composti solforati aromatici hanno con il tioindaco e con quelle sostanze solforate coloranti nelle quali esiste un anello contenente solfo e azoto. La conoscenza scientifica di queste sostanze che per la maggior parte furono ottenute per azione dello solfo e dei solfuri alcalini sulle ammine aromatiche, o partendo dai derivati dei mercaptani aromatici, è rimasta per molti anni nei suoi risultati teorici assai più indietro di quelli conseguiti nel campo pratico poichè il problema della loro costituzione fu in parte risolto in tempi relativamente recenti specialmente con i lavori di Guehm e Kaufler [1], confermanti l'ipotesi di Widal che quelle sostanze dovessero ritenersi dei tiazinderivati. In rapporto appunto con la possibilità di ottenere sostanze aventi analoga costi-

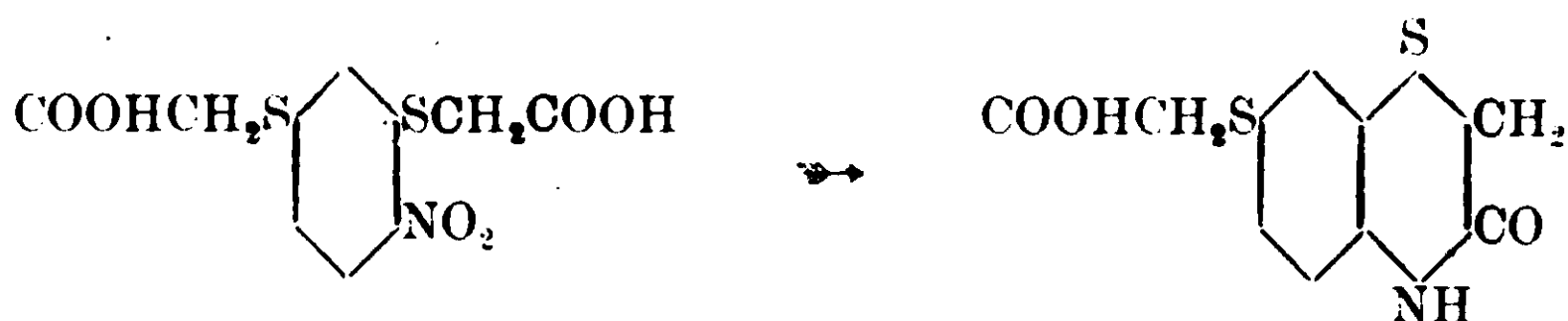
[1] Guehm e Kaufler, Ber., 37. 2617, 3032.

tuzione furono iniziate queste ricerche su alcuni nitroeteri della tioresorcina che da qualche tempo erano stati preparati da uno di noi ([1]).

In quelle precedenti ricerche era stato constatato come soltanto i derivati del ditiofenolo meta, potevano direttamente nitrarsi senza subire l'ossidazione dello solfo e vennero così descritti una mononitrodifenaciltioresorcina e una mononitrodibenziltioresorcina.

Di questi composti non era stata stabilita la posizione del nitrogruppo in quanto era nostro intendimento di riuscire a determinarla con lo studio dei prodotti di riduzione di quelle sostanze. Ma meglio si prestava per questo scopo, l'esame del nitroderivato dell'ac. m-fenilentioglicolico, allora non ancora ottenuto e che ora abbiamo preparato, in quanto la posizione del nitrogruppo sarebbe stata chiaramente stabilita dal comportamento della sostanza di fronte ai riduttori. Se il nitrogruppo entrava nella posizione simmetrica si sarebbe arrivati per riduzione a un ammino acido:

Ac . S ⟨ ⟩ S . Ac (anello benzenico con NO_2) → Ac . S ⟨ ⟩ S . Ac (anello benzenico con NH_2)

Se invece il nitrogruppo fosse entrato in posizione orto si sarebbe dovuti arrivare, come ha dimostrato Unger ([2]) per l'ac. o-nitrofenilenditioglicolico, a una chetotioazina:

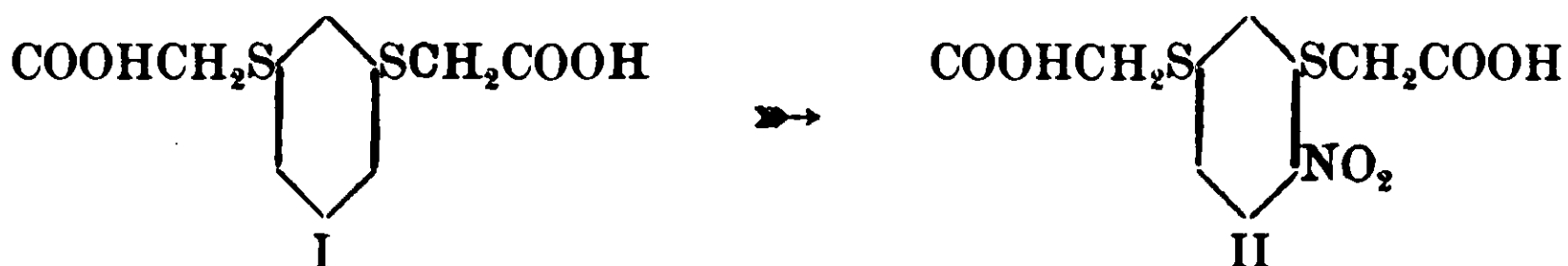
$COOHCH_2S$ ⟨ ⟩ SCH_2COOH, NO_2 → $COOHCH_2S$ ⟨ ⟩ (S, CH_2, CO, NH)

Siamo infatti arrivati a un chetotiazinderivato il che ci ha dimostrato che la formula dei nitroderivati della tioresorcina ottenuti per diretta nitrazione dei suoi eteri deve essere la seguente:

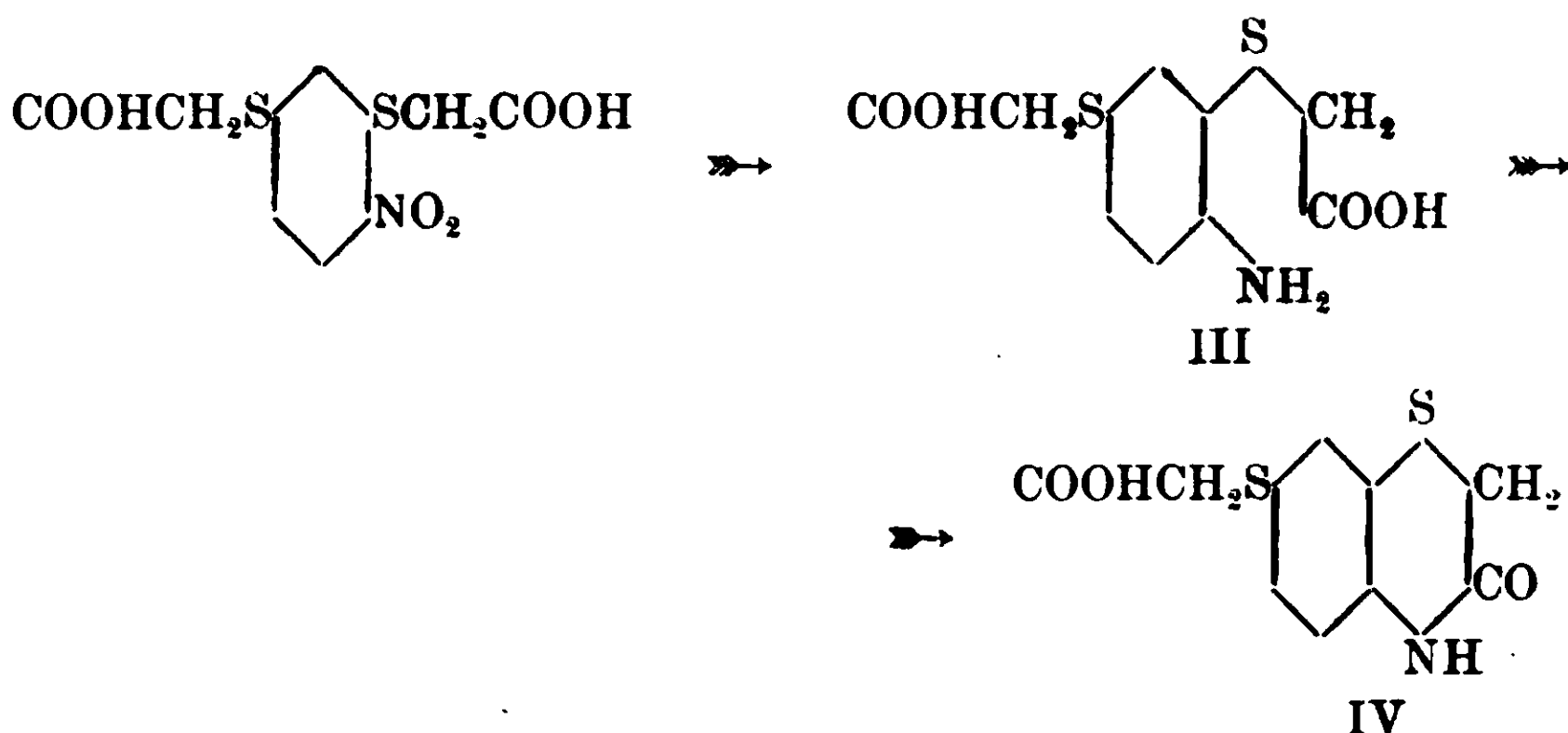
([1]) C. Finzi, Gazz. ch. it., 1913, II, 643 — 1914, I, 598.
([2]) Ber., 30, 607.

RS SR NO₂

Notevole interesse presentava anche lo studio dei prodotti intermedi di riduzione di questi nitroderivati, interesse messo in evidenza dai lavori di Brandt ([1]) sugli eteri metilico ed etilico dell'o- e p-nitrotiofenolo, ma ora ci limitiamo a riferire intorno ai prodotti di riduzione dell'acido nitro 2-4-fenilenditioacetico (II).

Questo acido si ottiene nitrando opportunamente l'acido tioresorcindiacetico (I):

$COOHCH_2S$ — SCH_2COOH (I) → $COOHCH_2S$ — SCH_2COOH, NO_2 (II)

Osservando la costituzione del nitroacido si vede come esso abbia i gruppi sostituenti nella posizione necessaria onde formare derivati tiazinici, ed infatti per riduzione l'amminoacido (III) che si dovrebbe ottenere, elimina una molecola d'acqua e l'anello si chiude formando l'anidride interna (IV):

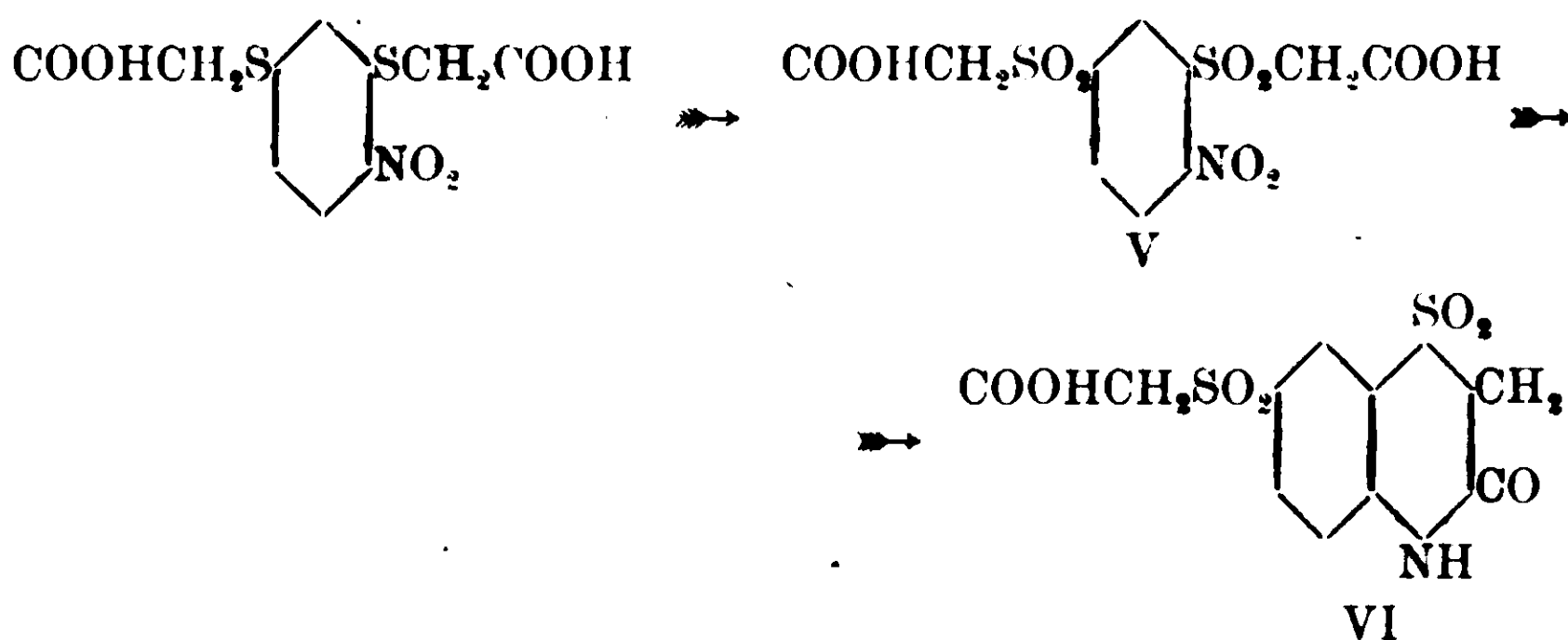
$COOHCH_2S$ — SCH_2COOH, NO_2 → $COOHCH_2S$ — S — CH_2 — $COOH$, NH_2 (III) → $COOHCH_2S$ — S — CH_2 — CO — NH (IV)

Claasz ([2]) ha messo in evidenza l'azione attivante che il gruppo SO_2 manifesta nelle sostanze aromatiche sugli atomi d'idrogeno me-

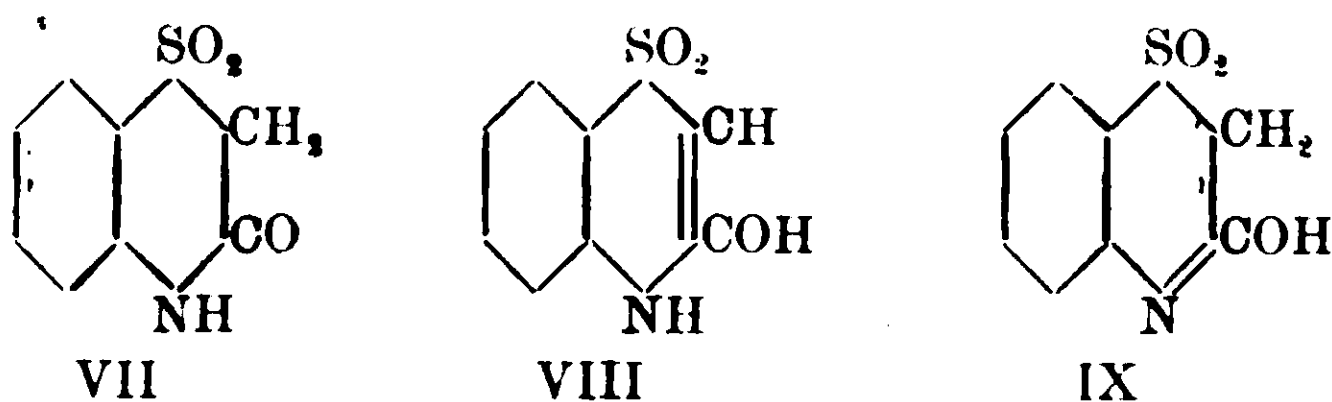
([1]) Ber., 42, 3463; Ber., 45, 1757; Ber., 46, 820.
([2]) Claasz, Ber., 45, 747.

tilenici, ed infatti mentre la chetotiazina (IV) non è atta a reazioni di condensazione, il solfone corrispondente possiede invece un comportamento diverso in quanto dimostra una maggiore facilità di reazione di fronte ad alcuni composti. Questo solfone non si ottiene per ossidazione diretta della chetazina, ma per riduzione del solfone del nitroacido corrispondente.

Quest'ultimo viene ottenuto a sua volta ossidando l'acido nitrotioresorcindiacetico con acqua ossigenata in soluzione acetica (metodo di Hinsberg):

$COOHCH_2S$ — SCH_2COOH, NO_2 → $COOHCH_2SO_2$ — SO_2CH_2COOH, NO_2 (V) →

→ $COOHCH_2SO_2$ — SO_2, CH_2, CO, NH (VI)

Questo solfoderivato è un composto del tutto analogo a quello che Claasz ([1]) ottenne dall'acido o-nitrofenilsolfonacetico e che egli chiama col nome di « solfazone », rappresentabile con le tre formole tautomere:

SO_2, CH_2, CO, NH (VII) — SO_2, CH, COH, NH (VIII) — SO_2, CH_2, COH, N (IX)

Accettando questa denominazione chiameremo il nostro composto (VI) « *ac. solfazonsolfonacetico* ».

Ora, come accennavamo prima, gli atomi di idrogeno del gruppo metilenico dimostrano una facile motilità, specialmente nelle reazioni

([1]) Claasz, Ber., **45**, 747.

con sali di diazonio coi quali, in soluzione alcalina o neutra, facilmente si copulano producendo delle sostanze coloranti solforate azoiche, per le quali Claasz propone la denominazione di « coloranti solfazonici ».

Abbiamo copulato l'ac. solfazonsolfonacetico da noi ottenuto, soltanto con un numero limitato di diazoderivati e abbiamo ottenuto sostanze coloranti con diverse gradazioni di colore, giallo oro, giallo oliva, giallo aranciato.

Abbiamo condensato il nostro ac. solfazonsolfonacetico con l'acido p-diazobenzolsolfonico, con l'ac. p-diazonaftilsolfonico, con l'ac. bis-diazobenzidinsalicilico, ed abbiamo ottenuto i tre coloranti che, devono possedere rispettivamente le formole (X), (XI), (XII):

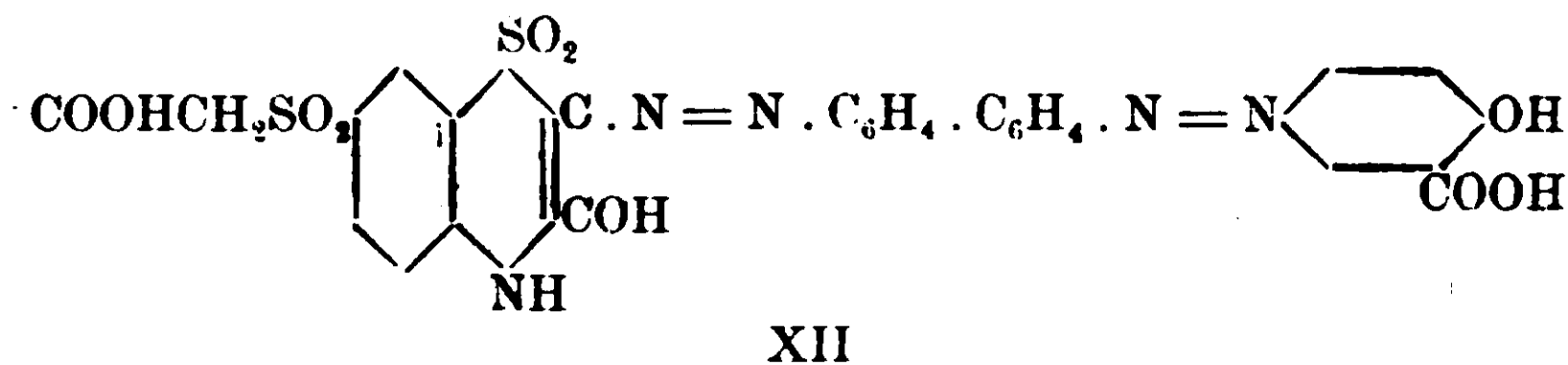
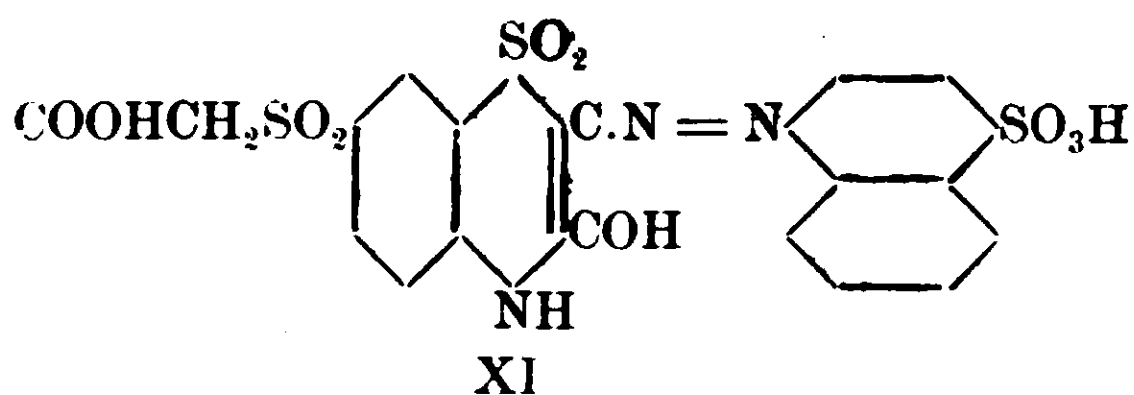
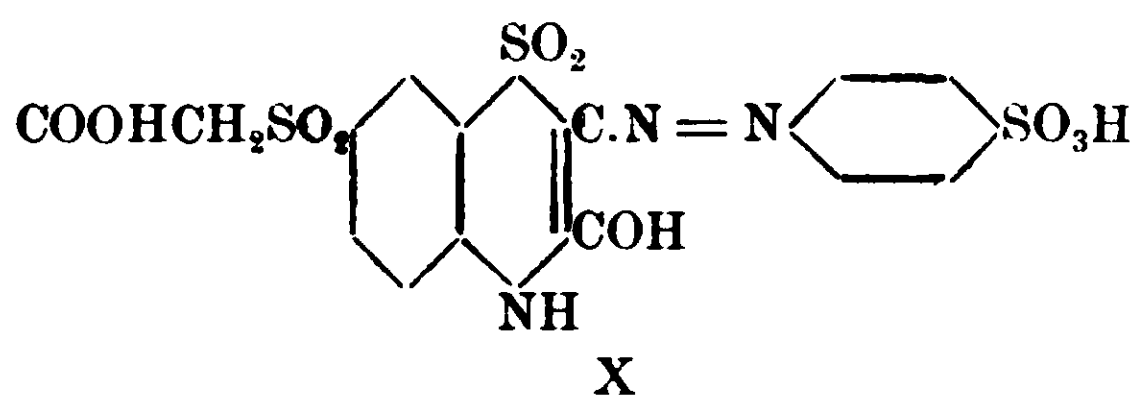
SO_2
$COOHCH_2SO_2$ — C.N = N — SO_3H
COH
NH

X

SO_2
$COOHCH_2SO_2$ — C.N = N — SO_3H
COH
NH

XI

SO_2
$COOHCH_2SO_2$ — C . N = N . C_6H_4 . C_6H_4 . N = N — OH
COH — COOH
NH

XII

Essi si dimostrano per la seta, coloranti sostantivi. Si capisce come variando il componente attivo si possa ottenere tutta una gamma di toni, e come il numero di questi coloranti solfazonici possa moltiplicarsi.

PARTE SPERIMENTALE [1].

Acido nitro 2-4-fenilenditioglicolico : $C_6H_3 \begin{cases} SCH_2COOH \\ NO_2 \\ SCH_2COOH \end{cases}$

Alcuni grammi di acido tioresorcindiacetico p. f. 132° finemente macinati vengono abbondantemente ricoperti di acido nitrico quasi concentrato (9 p. HNO_3 conc. + 1 di acqua). Agitando vivamente con uno specillo, si nota un lieve innalzamento di temperatura mentre si svolgono pochissimi vapori nitrosi. La massa intanto ingiallisce poi passa tutta in soluzione: seguitando a sfregare la massa liquida si fa ad un tratto papposa perchè cristallizza il nitroderivato. Si diluisce allora con acqua per precipitare la piccola quantità di sostanza che è rimasta in soluzione, e si raccoglie il precipitato alla pompa; dalle acque nitriche si può estrarre con etere altre piccole quantità di nitroacido. Questo si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool molto diluito o dall'acqua bollente da cui, per raffreddamento si separa in sottili aghi gialli fondenti a 174°.

Una determinazione d'azoto diede risultati che concordano con quelli calcolati per un mononitroderivato:

Gr. 0,2562 di sost. svolsero cmc. 10 di azoto (a 15° e 753,2 mm.).

Calcolato per $C_{10}H_9S_2O_4NO_2$: N % 4,62. Trovato: N % 4,52.

Acido 3-diidro-2-chetotiazin-6-tioglicolico : (Form. IV).

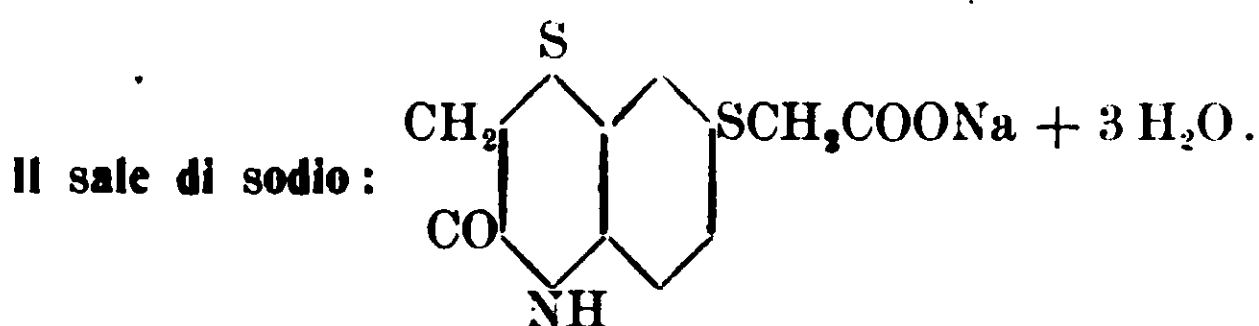
La riduzione del nitroacido pur variando le condizioni di riduzione procede in modo perfettamente analogo, e così si perviene sempre allo stesso acido chetotiazinico, sia operando la riduzione in ambiente acido con HCl e stagno o con acido acetico e polvere di zinco, come in mezzo alcalino operando con amalgama di sodio.

[1] Data la mia già più che biennale assenza dal laboratorio per servizio militare, nè prevedendo quando mi sarà possibile riprendere queste ricerche, credo opportuno pubblicare la presente nota, benchè non del tutto completa nella parte sperimentale. — C. Finzi.

Riduzione con HCl e stagno. — 2 gr. di nitroacido finemente polverizzati vengono addizionati di 15-20 cmc. di HCl concentrato e con della raschiatura di stagno. Si ha spontaneo innalzamento di temperatura e dopo che la sostanza sembra farsi più fluida si raffredda in una massa papposa bianca; si mescola di tempo in tempo la massa onde la riduzione si completi, si diluisce con acqua e si filtra. La sostanza si fa cristallizzare dall'acqua bollente da cui si separa in piccoli ciuffi di aghetti bianchi sericei che fondono a 210°.

Riduzione con amalgama di sodio. — Gr. 2 di nitroacido sciolto in cmc. 20 di alcool metilico, vengono addizionati ad un eccesso di amalgama di sodio al 4 %. Si lascia reagire alla temp. ordinaria e dopo lungo riposo si diluisce con acqua, con che il composto giallastro (sale di sodio) che si è separato insieme al mercurio, passa in soluzione: si scaccia a b. m. la maggior parte dell'alcool e si precipita il prodotto della riduzione acidificando con H_2SO_4 diluito. Si purifica il precipitato per cristallizzazione dall'acqua bollente: fonde a 210° il che dimostra essere lo stesso prodotto ottenuto operando la riduzione in ambiente acido, metodo che, per il rendimento, è da preferirsi.

I. Sost. gr. 0.1604; CO_2 gr. 0.2789; H_2O gr. 0.0553.
II. » » 0.2294; » » 0.3968; » » 0.0724.
Calcolato per $C_{10}H_9O_3S_2N$: C 47.06; H 3.52.
Trovato I: C 47.43; H 3.82. Trovato II: C 47.18; H 3.50.

Il sale di sodio: S — CH_2 — CO — NH (anello) — $SCH_2COONa + 3\,H_2O$.

E' bianco, cristallizzato in lunghi e sottili aghi e lo si ottiene addizionando all'acido sospeso in acqua calda Na_2CO_3 sino a neutralizzazione: concentrando la soluzione il sale sodico cristallizza facilmente.

Essiccato in stufa sino a peso costante diede all'analisi questi risultati:

I. Gr. 0.1594 di sost. diedero gr. 0.0402 di Na_2SO_4.
II. » 0.5317 » » » 0.1359 » .

Calcolato per $\begin{matrix} CH_2 - S \\ | \\ CO - NH \end{matrix} > C_6H_3SCH_2COONa$: Na % 8.30.

Trovato I : Na % 8.17. Trovato II : Na % 8.28.

Acqua di cristallizzazione nel sale sodico.

I. Gr. 0.4216 di sostanza diminuirono di gr. 0.0716.

II. » 0.9439 » » » 0.1609.

Calcolato per 3 mol. di H_2O % 16.31.

Trovato I : 16.98. Trovato II : 17.04.

Il sale di sodio trattato con $BaCl_2$ separa cristallizzato in lamine sottili il sale di bario; con $AgNO_3$ precipita il sale d'argento, amorfo solubile negli acidi e nell'ammoniaca.

Acido nitro 2-4-fenilendisolfonacetico : $C_6H_3 \begin{cases} SO_2CH_2COOH \\ NO_2 \\ SO_2CH_2COOH \end{cases}$

Gr. 4 di nitroacido finemente macinati vengono addizionati di 20 cmc. circa di ac. acetico glaciale e di un accesso di perhydrol Merck (9-10 cmc.).

La massa viene riscaldata sul b. m. sino a che la sostanza sospesa sia passata in soluzione, poi si mantiene a mite calore lungo tempo e si lascia riposare una notte: la soluzione che era di un bel colore giallo oro, va perdendo di intensità e diviene quasi scolorita. Si scaccia al b. m. la maggior parte del solvente, si aggiunge qualche cmc. di acqua e si lascia cristallizzare il prodotto dell'ossidazione, il quale si purifica per cristallizzazione dell'acqua bollente da cui si separa in lunghi aghetti bianchi che a 199° fondono con sviluppo gassoso.

Acido solfazon-6-solfonacetico : (Form. VI).

La riduzione del nitrosolfone si compie più lentamente che non per il nitroacido non ossidato e riscaldando la massa quasi all'ebollizione per lungo tempo. Gr. 4 di acido nitrodisolfonacetico vengono abbondantemente ricoperti di acido cloridrico concentrato e addizionati di limatura di stagno: si riscalda il tutto sul b. m. fino a che la reazione si mantiene viva, poi a fuoco diretto per un'ora circa. La soluzione ottenuta lasciata a sè deposita l'acido solfazonico in

forma di gocciole solide cristalline: raccolte e lavate si fanno cristallizzare dall'acqua bollente da cui si separa in mammelloncini bianchi costituiti da aghetti sottilissimi fondenti a 219° con sviluppo gassoso. Anche questo ac. solfazonsolfonacetico dà un sale d'argento che si ottiene neutralizzando la soluzione dell'acido con Na_2CO_3 e precipitando con nitrato argentico.

Copulazione dell'acido solfazonsolfonacetico con sali di diazonio.

1. *Acido p-azobenzolsolfonico-solfazonsolfonacetico.* (Form. X). — Alcuni grammi di acido solfanilico fu diazotato in soluzione solforica.

Una piccola quantità di acido diazobenzolsolfonico così precipitatosi, viene dibattuto con una soluzione alcalina di ac. solfazonsolfonacetico: si ottiene immediatamente una intensa colorazione rossa-aranciata, che, col riposo, aumenta d'indensità. Acidificando con H_2SO_4 questa soluzione alcalina, si separa lentamente la sostanza colorante in piccoli aghetti color dell'anidride cromica. La sua soluzione acquosa scaldata a 40-50° si fissa direttamente sulla seta con una bella colorazione giallo arancio brillante stabile al sapone e alla luce; sulla lana si fissa con maggiore difficoltà; tuttavia le imparte una colorazione stabile gialla.

2. *Acido p-azonaftilsolfonico-solfazonsolfonacetico.* (Form. XI). — Si pratica la copulazione in modo analogo alla precedente dibattendo la soluzione alcalina del solfazone con l'ac. diazonaftilsolfonico. Acidificando dopo qualche tempo si separa lentamente la sostanza colorante; essa pure tinge la seta con una colorazione gialla vieil-or stabile al sapone e alla luce.

3. *Acido difenil p-p'-disazosalicil-solfazonsolfonacetico.* (Form. XII). — Si prepara la soluzione diazotata di benzidina e acido salicilico come segue (1): gr. 1.85 di benzidina vengono sciolti a caldo con 5 cmc. di HCl conc. e 25 cmc. di acqua; poi si raffredda a 5° e si diazota con gr. 1.5 di $NaNO_2$ in 15 cmc. di acqua. Questa soluzione viene unita agitando, ad una soluzione di 1.5 ac. salicilico, sciolti in

(1) Ber., 45, 752.

cmc. 30 di acqua e 1.5 di soda. Si mantiene alcalina la soluzione con piccole aggiunte di carbonato sodico e, a reazione finita, si dibatte questa diazosoluzione con una soluzione alcalina dell'ac. solfazon-solfonacetico: si forma immediatamente una intensa colorazione bruna, quasi nera; per azione degli acidi diluiti precipita quantitativamente la sostanza colorante bruno-nera quasi insolubile in acqua: essa colora direttamente la seta in un giallo tendente al verde-oliva.

Parma. — Istituto di Chim. Farmac. della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sulle amalgame di oro.

Nota di N. PARRAVANO.

È nota la grande facilità con cui l'oro si amalgama. Sulla natura dei solidi che si formano nulla però si conosce, malgrado l'argomento sia stato fatto varie volte oggetto di ricerca.

In natura si trovano amalgame con percentuali di Au oscillanti intorno al 40 %, il che corrisponde alla formula Au_2Hg_3 che richiede 39,66 % Au (1).

Le amalgame ricche di mercurio sono, a temperatura ordinaria, semisolide, e varii autori hanno cercato di stabilire la composizione della parte solida, o separandola per filtrazione attraverso pelle di camoscio (2), o sciogliendo in acido nitrico il mercurio in eccesso (3), oppure centrifugando le amalgame attraverso a una borsa di cuoio (4). I solidi così ottenuti corrispondevano rispettivamente alle composizioni: $AuHg_2$, Au_8Hg, $AuHg_4$. Inoltre Guillet, nel suo trattato sulle leghe metalliche (5), riporta che da una soluzione d'oro nel mercurio bollente si separa un solido di composizione $AuHg_4$, e che questo, sottoposto ad una forte pressione, si scompone in mercurio e Au_2Hg.

A questi risultati, per i metodi di separazione adottati, non è possibile attribuire alcun valore dimostrativo della esistenza reale dei composti indicati.

Guertler (6), riprendendo recentemente in esame la questione dei composti fra oro e mercurio, ha attirato l'attenzione sul fatto, notato da varii sperimentatori, che, quando si scaldano i cristalli di amalgama solida, questi perdono mercurio, e i cristalli di oro che restano conservano l'aspetto di quelli dell'amalgama. Egli ha riavvicinato il fenomeno a quanto si verifica nel caso delle zeoliti, le quali possono perdere acqua senza che la forma esterna dei cri-

(1) Gmelin Kraut, Bd. 5. Abt. 2, p. 1751 (1914).
(2) Crookewitt. J. B. (1848) 393.
(3) Henry. J. B. (1855) 419; Wilm, Zeit. Anorg. Ch., 4. (1893) 325.
(4) Guertler, Metallographie, 523.
(5) Pag. 992.
(6) Loc. cit., p. 524.

stalli venga alterata, e, tenendo conto delle esperienze di de Souza [1], e di Merz e Weith [2] — secondo cui quando si scaldano le amalgame a temperature fra 300° e 450° l'evaporazione del mercurio si arresta quasi allorchè la sua concentrazione è scesa a valori fra 10 e 0,33 °/₀ — ha concluso che il mercurio si scioglie nell'oro dando origine ad una soluzione solida con al massimo circa il 10 °/₀ di Au, e che nelle amalgame contenenti 90 e 0 di Au non esiste alcun altro individuo cristallino.

All'argomentazione del Guertler si può però obiettare anzitutto che, ad esempio. Acheson [3] ha trovato che la grafite che si origina per decomposizione del carborundum a temperatura elevata conserva la forma dei cristalli di carborundum da cui deriva, e inoltre che de Souza e Merz e Weith danno le composizioni dei prodotti finali di evaporazione del mercurio, ma non studiano il decorso della evaporazione, il che è ben diverso. Vedremo infatti che questo studio porta a ben altre conclusioni.

***

Ho voluto stabilire anzitutto il diagramma di stato di queste amalgame, almeno nei limiti di temperatura in cui ciò era possibile data la volatilità del mercurio, e dato il relativamente alto punto di fusione dell'oro.

Il mercurio adoperato è stato purificato facendolo prima cadere più volte in pioggia sottile in un tubo pieno di acido nitrico diluito, e poi, dopo averlo lavato ed asciugato, distillandolo a pressione ridotta. L'oro era a $^{999}/_{1000}$, ed era stato fornito dalla Ditta Colombo di Milano.

Le amalgame sono state preparate facendo cadere laminette di oro riscaldate nel mercurio contenuto in un tubo di vetro infusibile e scaldato verso i 330°.

Per stabilirne la composizione si è scaldata tutta la massa fino a portarla a completa fusione; la massa fusa è stata ben rimescolata

(1) Berichte, *8*. 1616 (1875); *9*, 1050 (1876).
(2) Berichte, *14*, 1458 (1881).
(3) J. Franklin Institute, *147*, 481 (1887).

e poi da essa a mezzo di un tubo di vetro è stato ricavato un campione in tutta la altezza. Il campione così ottenuto è stato integralmente pesato e sottoposto all'analisi, arroventandolo leggermente fino a peso costante.

I risultati delle esperienze di raffreddamento sono riassunti nella tabella 1.

TABELLA 1.

Composizioni in percento in peso		Temperature di equilibrio monovariante	Temperture di equilibrio invariante	
Au	Hg		I	II
0.00	100	—	--	—39
1.60	98.40	113	105	—39
3.57	96.43	168	—	—39
6.25	93.75	220	—	—39
10.00	90.00	270	—	—39
10.94	89.06	288	—	—39
13.53	86.47	293	95	—39
16.46	83.54	302	110	—39
17.21	82.79	305	98	—39
17.80	82.20	308	104	—39
18.65	81.35	306	98	—39
19.04	80.96	308	100	—39
19.63	80.37	310	100	—39
25.20	74.80	312	100	—39

Il raffreddamento delle amalgame fuse è stato fatto compiere in modo diverso a seconda degli intervalli di temperatura in cui si operava. Fra 340° e 50° l'amalgama si raffreddava nello stesso forno in cui era stata fusa, e fra 50° e —39° (temperatura di solidificazione del mercurio) in un tubo di Dewar contenente miscuglio di alcool e anidride carbonica solida.

Questi valori riportati in un diagramma temperature-concentrazioni danno la figura 1 (precisamente la parte di questa segnata

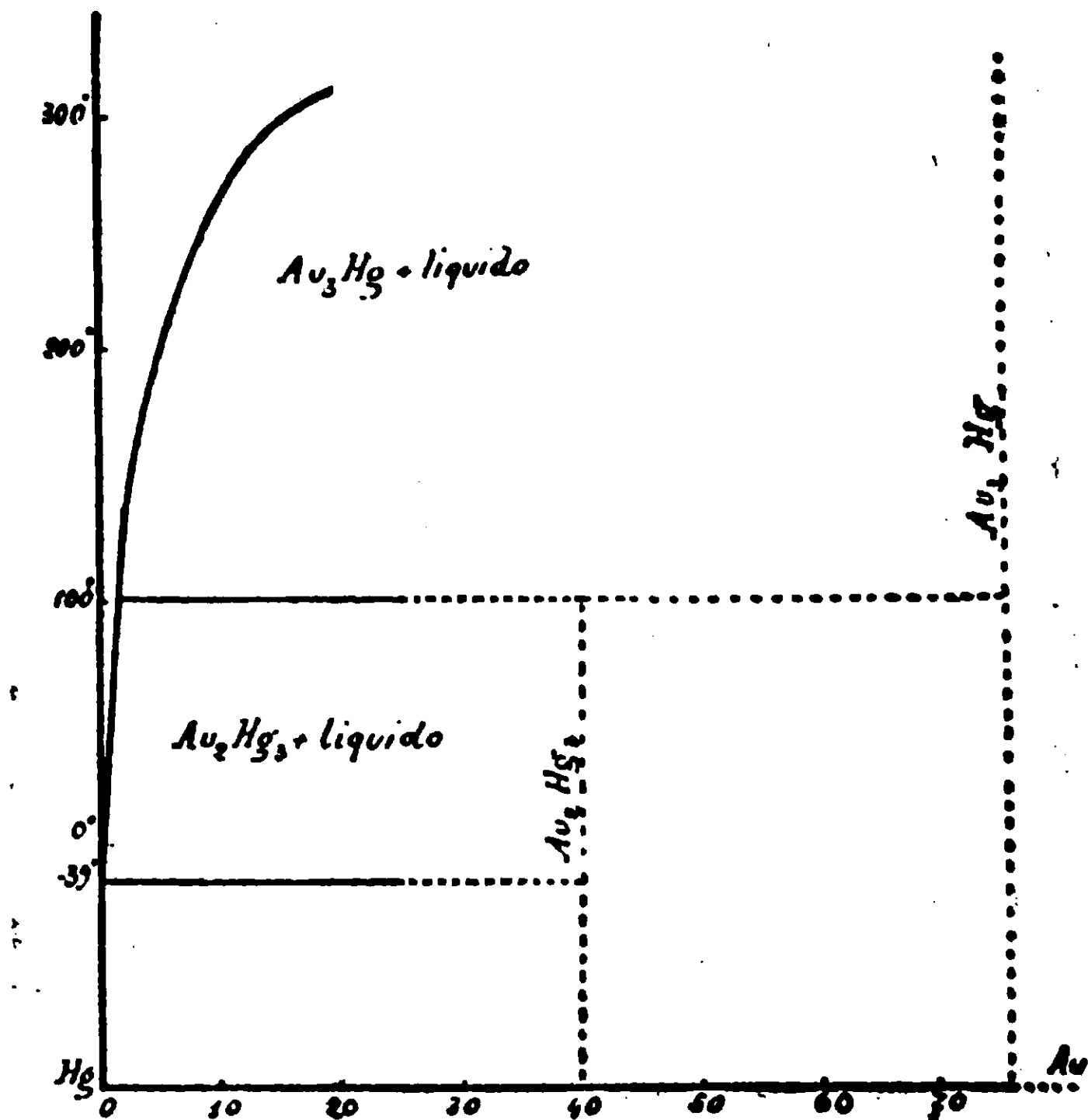



Fig. 1.

con tratto continuo). Come si vede, nei limiti di concentrazione in cui si è potuto operare compaiono nel diagramma due orizzontali di equilibrio invariante: una corrisponde esattamente alla temperatura di solidificazione del mercurio, e l'altra a circa 100°. La comparsa di questa orizzontale a 100° indica evidentemente che il solido a contatto con l'amalgama liquida a temperature superiori a 100° non è lo stesso che a temperature inferiori: o esso subisce una trasformazione, o, per reazione col liquido, dà origine a un nuovo solido

di composizione diversa, il quale possiede un campo di separazione primaria dalle leghe che contengono da 0 a circa 1 % di oro (più esattamente, 0,650 secondo Kasanzeff) [1].

La parte del diagramma di stato così stabilita apre la questione sulla natura della reazione che si verifica a 100°, e lascia insoluta l'altra se Au e Hg formano composti e, se si, quali essi sono.

***

Ho cercato di definirle servendomi di altri mezzi di indagine.

I° metodo. — Si collochi in un recipiente una certa quantità di amalgama satura e una certa quantità d'oro e si faccia il vuoto. Nel recipiente si forma un'atmosfera di vapori di mercurio di tensione uguale a quella che l'amalgama liquida e l'amalgama solida in equilibrio hanno alla temperatura di esperienza. Il vapore di mercurio così formatosi viene a trovarsi in contatto con l'oro, e una certa quantità se ne condensa su questo amalgamandolo. Nel recipiente sono ora presenti due amalgame solide che hanno composizione, e quindi tensione di mercurio, diversa: quella a contatto coll'amalgama liquida, con la tensione maggiore, e quella formatasi per condensazione dei vapori sull'oro, con la tensione minore.

Il mercurio perciò deve distillare dall'amalgama solido-liquida sull'oro amalgamato e la distillazione deve continuare fino a che la tensione di mercurio dell'amalgama nuova formatasi abbia raggiunto la composizione dell'amalgama solida a contatto con quella liquida. Perciò, se si pesa la quantità di oro introdotta nel recipiente in cui la distillazione vien fatta compiere, e si determina l'aumento di peso subito dall'oro per effetto della distillazione, si hanno senz'altro i dati per stabilire la composizione del solido in equilibrio come corpo di fondo con l'amalgama liquida alla temperatura a cui è stata fatta l'esperienza.

II° metodo. — Si faccia passare una corrente d'un gas, come, per esempio, idrogeno, sopra un'amalgama: il gas trascina con sè una certa quantità di mercurio e la quantità trascinata è evidentemente funzione della velocità della corrente gassosa, della durata della esperienza e della tensione di mercurio dell'amalgama.

[1] Guertler, loc. cit.

Mantenendo costanti in una serie di esperienze oltre la forma e le dimensioni dell'apparecchio, anche la durata e la velocità della corrente gassosa, le quantità di mercurio trascinate saranno funzione della tensione di mercurio dell'amalgama.

Ora, in un sistema a due componenti (Au-Hg) se si hanno tre fasi (amalgama solida, liquida, vapore) coesistenti, l'equilibrio è monovariante: ciò significa che, a temperatura costante, la tensione di mercurio ha un certo valore, che rimane lo stesso per variare che facciano le proporzioni delle fasi coesistenti.

Se perciò, mantenendo costante la velocità della corrente gassosa, si continua ad asportare mercurio, e si misurano le perdite di peso in successivi intervalli eguali di tèmpo, queste debbono essere eguali, nei limiti degli errori di esperienza.

Continuando con la corrente gassosa a portar via mercurio, sempre a temperatura costante, si arriva ad un momento in cui, scomparsa la parte liquida, è la parte solida che viene a perdere mercurio. E allora, se il solido può perdere mercurio senza variar di natura, a ciascuna delle successive composizioni che esso verrà assumendo corrisponderà una data tensione di vapore; se invece, perdendo mercurio, si trasforma in un miscuglio di due solidi di composizione diversa, esso costituirà un nuovo sistema con tensione di vapore diversa e costante, a temperatura costante.

Perciò, proseguendo l'esperienza di evaporazione del mercurio in corrente d'idrogeno, quando tutta la parte liquida è scomparsa e resta solo amalgama solida, si deve avere una variazione brusca nelle quantità di mercurio che vengono trascinate in successivi intervalli uguali di tempo. Ed allora, se si è partiti da una amalgama di composizione nota e si sono determinate le successive perdite di peso da essa subite, si può stabilire quale è la composizione che il campione su cui si esperimenta ha quando la sua tensione di mercurio subisce una brusca variazione, rivelata dalla brusca variazione nelle perdite di peso, provocate da una corrente gassosa sempre della stessa velocità, in tempi uguali.

Le composizioni delle amalgame in corrispondenza delle variazioni brusche, sono quelle dei solidi esistenti come individui cristallini puri alle temperature a cui si esperimenta.

Esperienze col I° metodo. — Sono state eseguite a quattro temperature diverse: a 80°, a 150°, a 200° e a 250° e nel modo seguente.

In un tubo a forma di Γ veniva introdotto da un lato amalgama a concentrazione tale che alla temperatura a cui si faceva l'esperienza essa fosse semisolida, e dall'altra un cestellino di vetro contenente una quantità pesata di oro in polvere minuta, ottenuto per riduzione con acido ossalico dalla soluzione cloridrica.

Messi a posto l'amalgama e l'oro, si faceva il vuoto a mezzo d'una buona pompa a mercurio, si chiudevano i tubi alla lampada e si introducevano questi in termostati mantenuti alle temperature sopraindicate. Di tanto in tanto si estraeva da ciascun termostato un tubo, lo si apriva, si tirava fuori il cestellino coll'oro e si determinava l'aumento di peso dovuto al mercurio distillato. Per controllare la composizione dell'amalgama formatasi nel cestellino la si arroventava leggermente e si pesava il residuo di oro.

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle N. 2, 3, 4, 5.

TABELLA 2. — *Temperatura 80°.*

Giorni di permanenza in termostato	Oro adoperato	Au °/₀ nell'amalg. formatasi
21	gr. 0,2000	41,15
36	» 0,2000	39,68
51	» 0,2000	41,60
61	« 0,2000	42,46
88	» 0,2000	41,10

TABELLA 3. — *Temperatura 150°*

Giorni di permanenza in termostato	Oro pesato	Au °/₀ nell'amalg. formatasi
10	gr. 0,1500	73,02
20	» 0,1500	73,13
45	» 0,1500	73,17
45	» 0,1500	73,91
51	» 0,1500	73,93

TABELLA 4. — *Temperatura 200°.*

Giorni di permanenza in termostato	Oro pesato	Au % nell'amalg. formatasi
10	gr. 0,1500	74,04
20	» 0,1500	73,42
44	» 0,1500	73,77
44	» 0,1500	73,97
51	» 0,1500	74,17

TABELLA 5. — *Temperatura 250°.*

Giorni di permanenza in termostato	Oro pesato	Au % nell'amalg. formatasi
7	0,1516	75,99
13	0,1528	75,44
21	0,1533	74,12
24	0,1534	74,75

A 80° sono state eseguite due serie di esperienze. In una prima serie l'oro veniva introdotto in un tubicino, in strato piuttosto alto. Si osservò però che a questo modo l'equilibrio stentava molto a raggiungersi, e allora fu fatta una seconda serie di esperienze (tabella 2) adoperando quantità minori di oro e stendendole in strato sottile sopra una larga superficie nei cestellini sopraricordati. A questo modo l'equilibrio si stabilisce più rapidamente.

Nel solido in equilibrio a 80° coll'amalgama liquida è contenuta una percentuale di oro che si aggira in media intorno al 40 %.

È notevole la coincidenza che si ha col contenuto in oro di molte amalgame naturali e che oscilla appunto intorno al 40 %. Ora un composto di formula Au_2Hg_3 contiene 39,66 % di oro, e le esperienze riportate sembrano perciò dimostrarne l'esistenza.

Ma un altro fatto notevole si deduce dall'esame delle tabelle. Nel diagramma di fusione di queste amalgame è stata trovata una orizzontale di equilibrio invariante ad una temperatura di circa 100°, il che, come si è detto, poteva esser dovuto ad una trasformazione,

oppure all'esistenza di un secondo individuo cristallino nella serie Au-Hg. Le esperienze di distillazione mostrano ora che il solido stabile in presenza delle amalgame liquide alle temperature di 150°, 200° e 250° contiene circa il 74 % di oro. L'orizzontale a 100° è perciò dovuta alla reazione tra il solido stabile al di sopra di 100° e il liquido saturo a questa stessa temperatura con formazione del solido stabile al di sotto di 100°.

Esperienze col II° metodo. — Una quantità pesata di amalgama di composizione determinata, contenuta in nna navicella, veniva introdotta in una canna di vetro mantenuta a temperatura costante. Sulla navicella veniva fatta passare una corrente d'idrogeno generato per elettrolisi dell'acqua: l'idrogeno che si svolgeva al catodo veniva seccato, e privato delle tracce d'ossigeno che poteva contenere guidandolo sopra rame arroventato.

Facendo compiere l'elettrolisi dell'acqua sempre nelle stesse condizioni, si poteva mantenere sufficientemente costante la corrente gassosa.

Fatto passare il gas per un certo tempo, variabile a seconda della temperatura a cui si faceva l'esperienza, si pesava la navicella.

Riporto nella tabella 6 i risultati ottenuti operando ad una temperatura di 90°-95°.

TABELLA 6.

Amalgama adoperata gr. 0,1562.
Pesata fatta ogni tre ore.
Temperatura = 90°-95°.
L'amalgama conteneva gr. 0,0321 Au.

0,0188	0,0024
0,0202	0,0015
0,0180	0,0009
0,0190 *	0,0003
0,0040	0,0002
0,0036	0,0002

Composizione dell'amalgama in corrispondenza della variazione brusca * = 40,03 % Au.

Questi valori possono essere riportati in un diagramma misurando sulla ordinata le perdite in peso e sulla ascissa gli intervalli di tempo corrispondenti.

Come si vede dalla figura 2, le perdite subiscono una variazione brusca quando l'amalgama ha assunto una composizione del 40.03 % di oro. Questo valore corrisponde molto bene a quello che si era trovato col 1. metodo alla temperatura di 80°, ed esso pure perciò

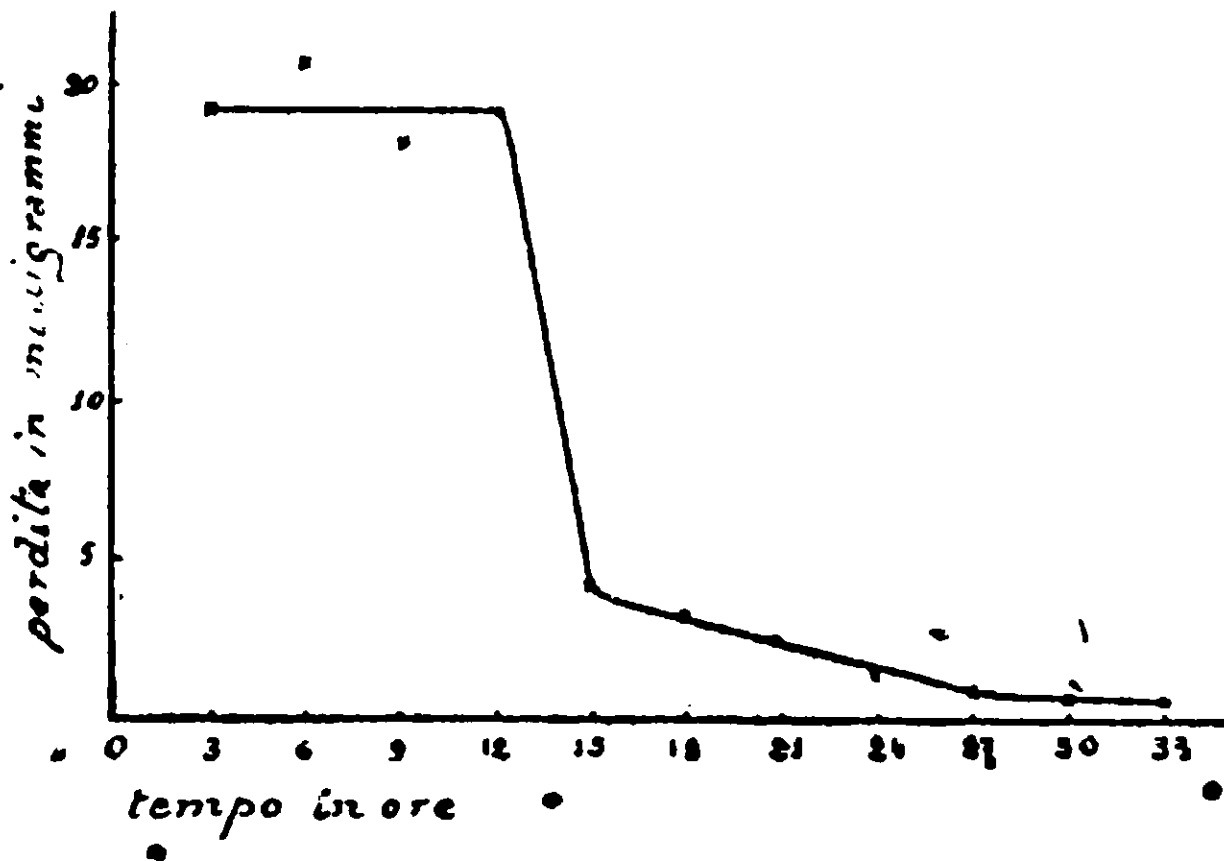



Fig. 2.

parla in favore della conclusione a cui si era giunti, e cioè che il solido esistente al di sotto di 100° è il composto Au_2Hg_3.

Provato così che questo secondo metodo di ricerca porta a risultati concordanti col primo, sono state eseguite altre esperienze di evaporazione del mercurio alle temperature di 150°, 200°, 225°, 280°, 325°. Ad ognuna di queste temperature le esperienze sono state ripetute più volte e sempre con risultati concordanti.

Nelle tabelle 7, 8, 9, 10 11, sono riportati i valori di una esperienza per ogni temperatura.

TABELLA 7.

Amalgama adoperata gr. 0.1554.
Pesata fatta ogni 5 minuti.
Temperatura = 150°.
L'amalgama conteneva gr. 0.0317 Au.

0,0063	0.0053
0,0058	0,0057
0,0060	0,0050
0,0053	0,0048
0,0061	0,0040
0,0064	0,0047 *
0,0075	0,0003
0,0068	0,0002
0,0057	0.0004
0,0050	0,0002
0,0067	0,0001
0,0051	0.0002
0,0053	0,0003
0,0054	

Composizione dell'amalgama in corrispondenza della variazione brusca * = 74,59 % Au.

TABELLA 8.

Amalgama adoperata gr. 0,1554.
Pesata fatta ogni 2 minuti.
Temperatura = 200°.
L'amalgama conteneva gr. 0,0310 Au.

0,0065	0,0074
0,0059	0,0015 *
0,0085	0,0002
0,0072	0,0001
0,0070	0,0000
0,0080	0,0001
0,0075	0,0001
0,0084	0,0000
0,0087	0,0001
0.0080	0,0001
0,0069	0,0001
0.0070	0,0000
0,0074	0,0001
0,0080	0.0001

Composizione dell'amalgama in corrispondenza della variazione brusca * = 74,69 % Au.

TABELLA 9.

Amalgama adoperata gr. 0,1554.
Pesata fatta ogni minuto e 1/2.
Temperatura = 225°.
L'amalgama conteneva gr. 0,0343 Au.

0,0060	0,0063
0,0056	0,0069 *
0,0061	0,0011
0,0070	0,0007
0,0064	0,0002
0,0067	0,0001
0,0073	0,0001
0,0061	0,0002
0,0057	0,0001
0,0064	0,0000
0.0060	0,0001
0,0067	0,0001
0,0061	0.0001
0,0065	0,0000
0 0068	0,0001

Composizione dell'amalgama in corrispondenza della variazione brusca * = 73.29 % Au.

TABELLA 10.

Amalgama adoperata gr. 0,1554.
Pesata fatta ogni $^1/_2$ minuto.
Temperatura = 280°.
L'amalgama conteneva gr. 0.0315 Au.

0,0070	0,0070
0,0066	0,0081
0,0069	0,0075 *
0,0074	0,0005
0,0080	0,0003
0,0071	0,0001
0,0076	0,0002
0,0082	0,0003
0,0087	0,0001
0,0072	0,0001
0,0074	0,0001
0,0078	

Composizione dell'amalgama in corrispondenza della variazione brusca * = 73,43 % Au.

TABELLA 11.

Amalgama adoperata gr. 0,1554.
Pesata fatta ogni 1/2 minuto.
Temperatura = 325°
L'amalgama conteneva gr. 0,0315 Au.

0,0058	0,0068
0,0074	0.0075
0,0070	0,0022 *
0,0079	0,0011
0,0075	0,0007
0,0082	0,0004
0,0074	0,0002
0,0080	0,0002
0,0078	0,0002
0,0081	0,0000
0,0074	0,0001
0,0070	0,0001
0,0072	

Composizione dell'amalgama in corrispondenza della variazione brusca * = 74,64 % Au.

Dai valori di queste tabelle si deduce che, a tutte le temperature superiori a 100°, la composizione del solido oscilla di poco in-

torno al 74 % di oro, in ottimo accordo con quanto si era dedotto dalle esperienze di distillazione del mercurio sull'oro a 150°, a 200° e a 250°.

Se il solido che si separa a temperature superiori a 100° fosse un cristallo misto saturo è molto probabile che alle diverse temperature a cui si è sperimentato vi si sarebbero trovati contenuti diversi di oro. L'avere invece ritrovato a tutte queste temperature percentuali di oro che oscillano di poco intorno ad un valore medio di 74, prova che il solido è sempre lo stesso, e cioè esso è senz'altro un composto definito. Ad un composto di oro e mercurio che abbia circa il 74 % di oro corrisponde la formula Au_3Hg, per la quale si calcola 74,74 % di oro.

*
* *

Riassumendo perciò si ha che le esperienze di distillazione del mercurio sull'oro e di evaporazione del mercurio in corrente d'idrogeno portano alla conclusione che mercurio ed oro formano almeno due composti, uno di formola Au_2Hg_3, l'altro di formola Au_3Hg.

Ed allora il diagramma di stato, che le esperienze termiche permettono di descrivere fino alla concentrazione del 25 % di oro, può esser completato, nelle sue caratteristiche essenziali, fino ad una concentrazione di circa il 75 % nella maniera indicata nella figura 1.

Nella esecuzione delle esperienze descritte in questa nota sono stato coadiuvato dal dottor Bruno Cantini, morto immaturamente il 22 ottobre di quest'anno, lasciando largo rimpianto di sè in quanti lo conobbero. Alla memoria di lui invio un mesto saluto, anche a nome dei suoi compagni di laboratorio che lo ebbero collega carissimo.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e di Chimica fisica del R. Istituto di Studi Superiori

Il problema dell'affinità chimica nei cristalli e la velocità di cristallizzazione.

Nota di M. PADOA.

Da quando gli spettri dei raggi X hanno dato il modo di riconoscere la posizione degli atomi nei reticoli cristallini, si è presentata ai chimici la questione della natura delle forze che legano gli atomi e le molecole nei cristalli: ed infatti con questo mezzo non fu possibile rilevare la direzione e tanto meno la qualità e l'intensità delle forze colleganti gli atomi nei cristalli. È dunque necessario ricercare se tali forze siano della stessa natura di quelle che i chimici chiamano valenze, se in altre parole è l'affinità chimica che presiede alla formazione dell'edificio cristallino; inoltre sarebbe da vedere se possa ammettersi l'esistenza individuale delle molecole nei cristalli [1].

A me è sembrato che il procedimento della cristallizzazione potesse fornire dei dati sperimentali per chiarire la prima questione.

Se si considera la configurazione caratteristica di ogni elemento cristallino di un dato corpo. cioè quell'aggruppamento di atomi che costituisce il minore poliedro, vien fatto di persuadersi che nel processo di cristallizzazione debbano avvenire modificazioni nella distanza e nelle posizioni relative degli atomi: la cristallizzazione potrebbe dunque essere considerata come un processo di trasformazione chimica dello stesso genere della trasformazione di due stereoisomeri o di tautomeri, al quale si accompagna naturalmente quello di collegamento delle molecole fra loro; questo non potrebbe dirsi per il caso di molecole monoatomiche o di composti come il cloruro di sodio, nei quali non sembra possa variare (nella cristallizzazione) che la distanza fra atomo ed atomo.

(1) Su tali argomenti vedi le seguenti pubblicazioni: W. H. e W. L. Bragg. X Rays and Cristal Structure (1905); Debye e Scherrer, Göttingen. Nachr. der Königl. Gesellsch. des Wissenschaften, 1915 (4 e 18 dicembre); 1916, pp. 16-26, *1*, 1: 1917, *2*, 180; Chemical Society. Annual Reports. 1917, pp. 6-10; 226-235.

Se poi si considera che uno stesso corpo può assumere forme cristalline diverse (polimorfismo) sembra naturale ammettere che il polimorfismo non sia che isomeria allo stato solido, che non può esistere nello stato liquido e gassoso. E qui torna opportuno ricordare che il chiarirsi dei fatti va rendendo sempre più problematica la distinzione fra polimorfismo ed isomeria, per quanto si sia fatto da vari autori per stabilirla.

Se dunque la cristallizzazione è nella generalità dei casi un processo di trasposizione atomica e di collegamento per mezzo di valenze fra le molecole più o meno libere provenienti dalle fasi gassose e liquide essa è molto più vicina ad un processo chimico di quanto si potrebbe credere, e la velocità di cristallizzazione è una velocità di reazione.

Giova appena ricordare che la velocità di cristallizzazione, misurata come velocità di accrescimento in cm/sec della fase cristallina ottenuta dal liquido soprafuso, cresce col sopraraffreddamento della sostanza fino ad un valore massimo che si mantiene pressochè costante per un certo intervallo perchè alla superficie di separazione delle due fasi si mantiene costante la temperatura ed uguale a quella di fusione: quando il calore di fusione sviluppato non è più in grado di riportare questa regione della cristallizzazione a tale temperatura la velocità diminuisce ([1]). In questo comportamento si ravvisa una somiglianza con le comuni reazioni chimiche, le quali sono pure accelerate dagli aumenti di temperatura.

La velocità di cristallizzazione deve anche dipendere dalla rapidità più o meno grande colla quale le molecole, dotate del movimento constatato nei liquidi e nei gas secondo la teoria cinetica, possono collocarsi nel reticolo cristallino: e ciò, mentre spiega l'influenza della viscosità ([2]) e della velocità di diffusione nei liquidi soprafusi o soprasaturi ([3]), ci indica anche un altro fattore sul quale agisce la variazione di temperatura.

Per dare una conferma a quanto precede mi sono proposto di verificare i seguenti punti, che ne sono la conseguenza:

([1]) Ved. ad es. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen (1903).

([2]) Doelter, Physikalisch-Chemische Mineralogie (1905), pp. 105-110.

([3]) Su questo argomento ed in genere sulla velocità di cristallizzazione vedi i lavori di R. Marc, Zeitschr. für Physikal. Ch. *61*, 385; *67*, 470; *68*, 104: Zeitschr. für Elektrochemie, *16*, 201; *17*, 134.

I. Se nei corpi di struttura uguale ed isomorfi si trovino velocità di cristallizzazione uguali o almeno dello stesso ordine di grandezza.

A questo proposito giova notare che, colla moderna conoscenza della struttura dei cristalli, l'isomorfismo deve corrispondere ad una somiglianza o identità di posizione rispettiva degli atomi nelle molecole isomorfe; ne consegue la probabilità di riscontrare analogie nelle velocità di cristallizzazione dì corpi isomorfi, a conferma dei concetti suesposti.

II. Se in una serie di sostanze di costituzione chimica perfettamente analoga, si osservino velocità di cristallizzazione paragonabili e dipendenti, a parità delle altre condizioni, dalla grandezza molecolare.

Le misure qui riportate hanno dato una conferma soddisfacente di queste previsioni.

SOSTANZA	FORMULA	P. F.	Forma crist.	Velocità	Sopra-raffredd.°
M bromonitrobenzolo	$C_6H_4<{}^{Br}_{NO_2}$	56°	rombico	600	21°
M-cloronitrobenzolo.	$C_6H_4<{}^{Cl}_{NO_2}$	44	»	882	20
P-biclorobenzolo	$C_6H_4<{}^{Cl}_{Cl}$	52,7	monocl.-romb.	4800	27
P-bibromobenzolo , ...	$C_6H_4<{}^{Br}_{Br}$	87	» »	7000	20
P-bijodobenzolo	$C_6H_4<{}^{J}_{J}$	129	» »	6000	39
P-clorojodobenzolo	$C_6H_4<{}^{Cl}_{J}$	56	» »	1153	30
Benzolo	C_6H_6	5,4	rombico	34500	18
P-xilolo	$C_6H_4<{}^{CH_3}_{CH_3}$	15	monoclino	3375	20
Naftalina	$C_{10}H_8$	80,8	»	9000	30
Antracene	$C_{14}H_{10}$	216	»	1600	46
Fenantrene.	$C_{14}H_{10}$	100	»	1600	20
Etere dimetil. dell'acido ossalico .	$CH_3 . OOC . COO . CH_3$	54	»	3860	62
» » » snccinico	$CH_3 . OOC . (CH_2)_2 . COO . CH_3$	18	—	660	22
» » » sebacico .	$CH_3 . OOC . (CH_2)_8 . COO . CH_3$	38	—	660	42
» » » snberico .	$CH_3 . OOC . (CH_2)_6 . COO . CH_3$	—5°	—	non misurabile	20
Acido formico	$H . COOH$	8	—	109	16
» acetico	$CH_3 . COOH$	17,5	—	2500	32
» caprilico	$C_7H_{15} . COOH$	16,5	—	4714	30
» nonilico (pelargonico) . .	$C_8H_{17} . COOH$	12	—	2250	24
» laurinico	$C_{11}H_{23} . COOH$	44	—	2400	30
» palmitico	$C_{15}H_{31} . COOH$	62	—	6000	30
» stearico	$C_{17}H_{35} . COOH$	69	—	3600	40

Nelle prime due serie di corpi (isomorfi) si notano le prevedute analogie nella velocità di cristallizzazione; il solo clorojodobenzolo, nella seconda serie, si discosta dai corpi con esso isomorfi, in parte forse a causa della notevolmente diversa viscosità. Nella terza serie si nota la grande diversità fra benzolo e xilolo, dovuta all'introduzione dei metili, che ritardano in modo considerevole la cristallizzazione; per la naftalina e seguenti si hanno, secondo le previsioni, minori velocita rispetto al benzolo; il noto isomorfismo fra antracene e fenantrene è anche accompagnato da identità nella velocità di cristallizzazione. Nella quarta serie si può osservare il forte distacco fra l'etere ossalico e quello succinico, dovuto all'introduzione dei gruppi — CH_2 —; un successivo aumento del loro numero (etere sebacico) non influisce sensibilmente.

Nella serie degli acidi grassi, come era prevedibile per le irregolarità qui osservate nei riguardi di altre proprietà, non vi è un andamento uniforme; si può rilevare soltanto che, all'infuori dell'acido formico, che si distacca notevolmente dagli altri, le velocità di cristallizzazione sono dello stesso ordine di grandezza.

Gli eteri metilici degli acidi grassi elevati, laurinico, palmitico e stearico, hanno tutti e tre velocità minima non misurabile perchè in tutti e tre si formano troppi germi spontanei di cristallizzazione.

Le seguenti misure, riguardanti sali isomorfi, stanno a conferma di quanto è stato notato per corpi organici isomorfi:

SOSTANZA	Formula	P. F.	Forma crist.	Velocità	Sopra-raffredd.°
Nitrato di litio . . .	Li NO_3	253°	romboedrico	324	33°
» di sodio. . .	Na NO_3	312	»	360	46
» di potassio .	KNO_3	339	rombico	1875	69
» d'argento . .	Ag NO_3	208	»	920	38
Cloruro d'argento . .	Ag Cl	450	monometrico	2140	24
Bromuro d'argento .	Ag Br	427	»	1400	27
» d'arsenico .	As Br_3	31	rombico	600	41
Cloruro d'antimonio .	Sb Cl_3	73	»	225	65
Bromuro stannoso. .	Sn Br_2	215	»	3600	35
Cloruro stannoso . .	Sn Cl_2	250	»	4500	60
Bromuro mercurico .	Hg Cl_2	238	»	3000	20

Ritornando ai composti organici, è interessante rilevare che la velocità di cristallizzazione del benzolo è fra le più alte che siano state fin qui osservate ed è superata soltanto da quella del fosforo che è di 60000: questo mi ha fatto pensare che il reticolo cristallino del benzolo deve formarsi in modo che il gruppo CH funzioni come un atomo, cosicchè la velocità di cristallizzazione elevata sarebbe giustificata: *a)* dal minimo spostamento degli atomi che sarebbe necessario per la cristallizzazione; *b)* dall'affinità residuale proveniente dai legami doppi o centrici del benzolo [1]. Con questo ragionamento si verrebbe ad ammettere implicitamente che i legami fra atomi e molecole nei cristalli siano della stessa natura delle valenze chimiche.

Sulla velocità di reazioni chimiche ha influenza l'affinità espressa quantitativamente come calore di reazione; il moderno sviluppo della teoria cinetica tende anzi a fare la previsione delle velocità di rea-

[1] In questi ultimi tempi Debye e Scherrer hanno dimostrato con l'interferenza dei raggi X nel benzolo liquido, che questo è effettivamente costituito da anelli esagonali.

zione dallo sviluppo termico, e probabilmente il problema verrà risolto, almeno pei sistemi gassosi, come già venne risolto quello della previsione degli stati di equilibrio chimico dalla tonalità termica [1].

Per analogia si potrebbe credere che il calore di fusione di un cristallo fosse in relazione con l'affinità delle reazioni di collegamento degli atomi e delle molecole nello stesso cristallo, e che per tal titolo la velocità di cristallizzazione dovrebbe dipendere dai calori di fusione. Senonchè il processo di fusione è alquanto complesso e dalle poche misure che potrebbero servire a fare dei raffronti non può trarsi alcuna conclusione sicura.

Comunque sia, seguendo i concetti predetti, mi sembrava logico immaginare che, fra due corpi della stessa struttura, l'uno saturo e l'altro non saturo, quest'ultimo dovesse presentare una maggior velocità di cristallizzazione perchè le affinità latenti nei doppi legami debbono favorire il processo di cristallizzazione e questo deve compiersi in condizioni di gran lunga più favorevoli che quelli di un corpo saturo, nel quale gli atomi di carbonio non potranno avere disponibili che delle valenze secondarie di intensità minima.

Tutti i corpi scelti per la riprova sperimentale sono tra loro isomorfi, essendo notorio che tale relazione si riscontra fra tutti i corpi non saturi ed i relativi idrogenati [2]. L'isomorfismo completo garantiva della identità di struttura allo stato solido; e siccome si è riscontrato coi precedenti esempi che i corpi isomorfi e di uguale funzione chimica hanno presso a poco la stessa velocità di cristallizzazione, così il riscontrare fra corpi non saturi e corrispondenti idrogenati delle differenze notevoli, avrebbe singolarmente appoggiato le vedute ora esposte.

Le misure seguenti, in gran parte eseguite per la prima volta, confermano completamente le previsioni fatte.

(1) Marcelin, Comptes Rendus; *151,* (1910), pp. 152-155; Pratolongo, Rendiconti Lincei, 1917. II, 182; Trautz, Zeitschr. für Anorg. Chemie, *102,* (1918), pag. 81.

(2) Sulle relazioni d'isomorfismo alle quali si allude in questa Nota vedi Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus (1908).

SOSTANZA	FORMULA	P. F.	Forma crist.	Velocità	Sopra-raffredd.°
Benzolo	C_6H_6	5°,4	rombico	34500	18°
Cicloesano	C_6H_{12}	5	»	3900	16
Naftalina	$C_{10}H_8$	80,8	monoclino	9000	30
Diidronaftalina	$C_{10}H_{10}$	15	—	150	25
Fenantrene.	$C_{14}H_{10}$	100	»	1600	20
Tetraidrofenantrene	$C_{14}H_{14}$	0 circa	—	piccoliss.	15
Stilbene	$C_6H_5 . OH : OH . C_6H_5$	124	»	6000	44
Dibenzile	$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$	51	»	580	36
Azobenzolo.	$C_6H_5 . N = N . O_6H_5$	68	»	800	50
Idrazobenzolo.	$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5$	34	rombico	piccoliss.	34
Acido cinnamico.	$C_6H_5 . CH : CH \; COOH$	133	monoclino	480	23
» idrocinnamico	$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$	46	»	210	26
Etere dimetilico acido fumarico .	$H . C . COOCH_3$ ‖ $CH_3OOC . C . H$	102	triclino (?)	13500	52
Etere succinico	$H . CH . COOCH_3$ | $CH_3OOO . CH . H$	18	—	658	22

Come sempre è accaduto finora, le relazioni fra le proprietà chimico-fisiche e la costituzione dei corpi si dimostrano per eccellenza nelle serie dei corpi organici; tuttavia, per ciò che riguarda quelli minerali. anche tenuto conto delle misure qui riportate, si può pensare che per la velocità di cristallizzazione entrino in giuoco quelle valenze secondarie o residuali che concorrono alla formazione di complessi e di idrati.

Nei corpi elementari e massime nei metalli, che sono monoatomici, le valenze libere dovrebbero avere per questo riguardo la massima efficienza, e per quanto non si abbiano misure che per il fosforo (tetratomico, velocità 60000) e per lo zolfo monoclino il quale, benchè ottoatomico, percorre secondo nostre misure 960 mm. al minuto primo, si può pensare che per gli elementi e specialmente pei metalli la velocità di cristallizzazione sarà assai grande [1].

Concludendo, pure col riconoscere la necessità di ulteriori indagini sperimentali, mi sembra di potere affermare quanto segue:

I) La velocità di cristallizzazione è una proprietà costitutiva.

II) I legami fra atomi ed atomi nei reticoli cristallini sono della stessa natura delle valenze chimiche.

Colgo l'occasione per ringraziare la signorina Elisabetta Buschi, laureanda in Chimica pura, che mi ha validamente coadiuvato per ciò che riguarda le misure qui riportate.

[1] Esistono pei metalli soltanto tre misure eseguite da Czochralski con un metodo speciale (Zeitschr. für Physikal. Chemie, *92*, (1917), pp. 219-221). Questo A. dà per piombo, zinco e stagno delle velocità già discrete (da 90 a 140 mm.) alla temperatura di fusione; naturalmente, se fosse possibile soprafreddare, si noterebbero (se tutto va come per gli altri corpi) velocità enormemente maggiori.

Sali organici del cromo bivalente.

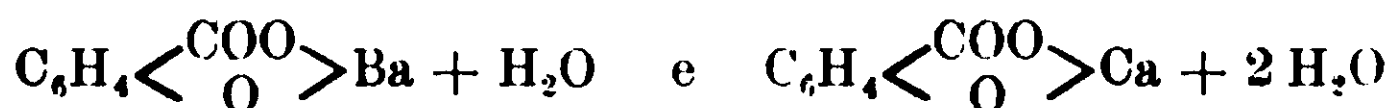
Nota di G. SCAGLIARINI.

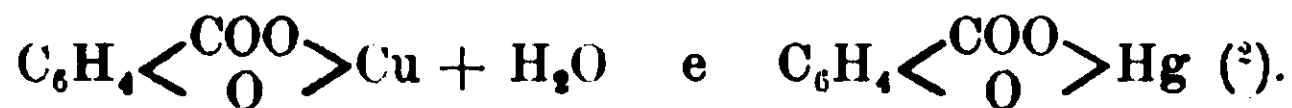
G. Calcagni [1], trattando l'allume di cromo con salicilato sodico o potassico, oppure l'idrato cromico con acido salicilico, ottiene un sale di colore grigio-verde a cui attribuisce la formula seguente:

$$\left(C_6H_4 < {COO \atop OH}\right)_2 Cr.$$

L'autore ritiene che in tale composto il cromo si trovi allo stato bivalente nonostante sia partito da un composto cromico, basandosi sul fatto che nella reazione si separa acido salicilico e perchè ad ogni atomo di cromo corrispondono due molecole di acido salicilico.

Tuttavia, a mio vedere, deve trattarsi di un sale del cromo trivalente nel quale anche gli ossidrili fenici prendono parte alla salificazione. Questo fatto non rappresenta certamente una novità, poichè oltre i sali dei metalli alcalini se ne conoscono molti altri nei quali è salificato anche l'ossidrile fenico; ad esempio fra i salicilati dei metalli alcalino-terrosi, quelli di bario e di calcio delle formule rispettive:

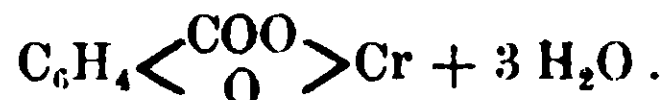
$$C_6H_4 < {COO \atop O} > Ba + H_2O \quad e \quad C_6H_4 < {COO \atop O} > Ca + 2\,H_2O$$

ed i sali di rame e di mercurio delle formule:

$$C_6H_4 < {COO \atop O} > Cu + H_2O \quad e \quad C_6H_4 < {COO \atop O} > Hg \text{ (2)}.$$

Inoltre nella formazione del supposto salicilato cromoso descritto dall'autore su ricordato non intervengono agenti riduttori tanto energici da portare il cromo da trivalente a bivalente, senza poi consi-

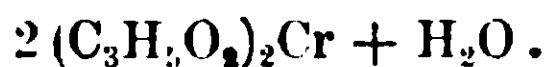
(1) Rendiconti Lincei (5), 22, II, pp. 157-162.
(2) Schmidt, Pharm. Ch., II, 1, pp. 1072-1073.

derare che i sali cromosi di acidi organici fino ad ora conosciuti allo stato solido sono di colore rosso anzichè grigio-verde.

Difatti il salicilato cromoso da me preparato è colorato in rosso ed è simile per aspetto agli altri sali cromosi. Si ottiene riducendo prima l'allume di cromo con zinco ed acido cloridrico e poscia versando il prodotto della riduzione in una soluzione di salicilato sodico: esso corrisponde alla formula:

$$C_6H_4<{}^{COO}_{O}>Cr + 3\,H_2O\,.$$

Analogamente ho preparato il propionato, il butirrato ed il valerianato cromoso colorati in rosso, dei quali però soltanto il primo fu sottoposto ad analisi essendo il più puro fra i tre sali. Esso ha la formula:

$$2\,(C_3H_5O_2)_2Cr + H_2O\,.$$

Salicilato cromoso $C_6H_4<{}^{COO}_{O}>Cr + 3\,H_2O\,.$

Si ottiene trattando una soluzione concentrata a caldo di allume di cromo con zinco ed acido cloridrico concentrato (circa un terzo della soluzione di allume) e poscia, quando il liquido ha assunto una decisa colorazione azzurra si versa in una soluzione acquosa satura a freddo di salicilato sodico precedentemente bollita per scacciare l'aria in essa contenuta. Si va separando in tal modo un precipitato costituito da piccoli cristalli rossi, i quali si conservano abbastanza bene finchè rimangono immersi nelle proprie acque madri, ma al contatto dell'aria si ossidano rapidamente assumendo una tinta grigio verdastra.

Per cui ne è assai difficile la filtrazione e relativo essiccamento senza che parzialmente si alterino.

Per evitare per quanto è possibile tale inconveniente immaginai la seguente disposizione di apparecchio: uno dei soliti imbuti, applicato ad una bottiglia a vuoto, veniva ricoperto con una tazza capovolta stuccata all'orlo superiore dell'imbuto in maniera da non lasciare passare aria. Detta tazza presentava nel centro un'apertura

chiusa da un tappo a due tori: in uno passava una squadra di vetro in comunicazione con una bombola ad azoto; nell'altro assai più grande, un largo tubo pure di vetro congiunto, per mezzo di un pezzo di gomma provvisto di pinza, ad un imbuto che permetteva di introdurre a piacere il salicilato cromoso. In tale modo si poteva filtrare il salicilato cromoso senza che esso sensibilmente si modificasse. Il composto poi lavato rapidamente con poca acqua bollita e fredda, giacchè è molto solubile, venne messo a seccare fuori del contatto dell'aria. Nonostante queste precauzioni, quando il sale venne sottoposto ad analisi, nelle porzioni più esterne era in parte alterato.

Calcolato per $C_6H_4<^{COO}_{O}>Cr + 3H_2O$		Trovato		
Cr	21.52	21.45	21.42	21.46
C	34.71		35.26	
H	4.13	4.68	4.40	

Non si potè determinare l'acqua di cristallizzazione giacchè il composto si altera col riscaldamento.

Propionato cromoso $2(C_3H_5O_2)_2 Cr + H_2O$.

Si riduce il sale cromico a cromoso come si fece pel sale precedente e poscia si versa il prodotto della riduzione in una soluzione concentrata di propionato sodico in acqua bollita. Si ottiene rapidamente un precipitato microcristallino di colore rosso che venne filtrato usando tutte le precauzioni che si ebbero pel salicilato. Sottoposto ad analisi dette i risultati seguenti:

Calcolato per $2(C_3H_5O_2)_2Cr + H_2O$		Trovato		
Cr	25.12	25.30	25.13	25.10
C	34.78	33.73	34.20	
H	5.43	5.30	5.18	

Bologna. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina.

Nota IV. Passaggio a derivati della o-fenilendiammina.

di G. PELLIZZARI e A. GAITER (1).

Nelle note precedenti fu dimostrato che il cloruro e il bromuro di cianogeno, quando agiscono sulla fenilidrazina in soluzione eterea danno un prodotto monocianurato per sostituzione di un atomo di idrogeno nel gruppo amminico, la β-*cianfenilidrazide* o anilcianamide (2):

$$C_6H_5NH.NH.CN$$

e se invece la reazione viene fatta in soluzione acquosa, allora il gruppo cianogeno sostituisce l'idrogeno imminico, formando l'α-*cianfenilidrazide* o amidofenilcianamide (3):

$$\begin{array}{c} C_6H_5N.NH_2 \\ | \\ CN \end{array}$$

(1) Il Dott. Augusto Gaiter assistente alla Cattedra di Chimica generale all'Università di Genova, richiamato sotto le Armi come Sottotenente degli Alpini, passò il confine alla dichiarazione di guerra e fu di quegli eroi che fecero la famosa scalata notturna sul Monte Nero dove rimase finchè una pallottola gli attraversò il ventre. Guarito da quella pericolosissima ferita ritornò a combattere pieno di ardore e di speranza e sulla fronte del Trentino ebbe due proiettili esplosivi che lo tennero otto mesi all'ospedale e due mesi in convalescenza. Ritornato al suo deposito con un braccio malamente utilizzabile, aveva intanto accettato con poco entusiasmo, ma per accondiscendere alle preghiere degli altri, un buonissimo posto nell'industria, ma la notizia dell'esonero gli giunse nelle fatali giornate di Caporetto ed egli scrisse che non poteva accettare l'esonero e col braccio mal guarito chiese di partire col primo battaglione di marcia. Come Capitano alla testa di una compagnia di Alpini il 14 dicembre 1917 nella regione del Grappa fu visto combattere in mezzo ai nemici nè più se ne seppe: lo si ritiene spento nella gloria!

Aveva due medaglie di argento e la medaglia Carnegie.

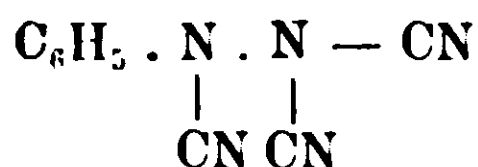
Al valoroso soldato, al chimico intelligente, al collaboratore efficace vada il mio mesto ed affettuoso saluto anche a nome dei suoi compagni di laboratorio. G. P.

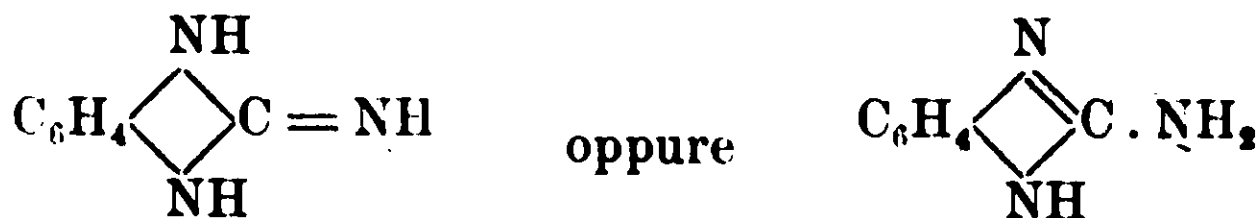
(2) Gazzetta Chim. it., XXII, (a) 226.

(3) Idem. XXXVII, (a) 611.

Su questa interessante sostanza furono fatte parecchie reazioni e fra le altre fu sottoposta ad una ulteriore azione del bromuro di cianogeno ottenendo così un prodotto che all'analisi corrisponderebbe a un derivato tricianurato della fenilidrazina $C_9H_5N_5$.

Nella III nota (1) in cui appunto si accennava a questa cosidetta tricianfenilidrazide, fu detto che le sue proprietà non corrispondono a questa formula di costituzione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, \underset{|}{N} \,.\, \underset{|}{N} - CN \\ \qquad\;\; CN\;\, CN \end{array}$$

Ad essa si oppone il carattere nettamente acido della sostanza che arrossa il tornasole e si scioglie benissimo a freddo nelle soluzioni alcaline, dalle quali precipita inalterata cogli acidi, se non le si dà il tempo di modificarsi. Coll'idrolisi mostra inoltre di avere due soli gruppi CN legati all'azoto: sciolta nella potassa caustica, lentamente a freddo e rapidamente a caldo, un gruppo cianogeno si elimina, formando ammoniaca e anidride carbonica. Il secondo gruppo cianogeno resiste moltissimo all'azione della potassa, ma si idrolizza facilmente coll'acido cloridrico e prima per addizione di una molecola d'acqua forma un gruppo carbamminico, eppoi anche questo si stacca come ammoniaca e anidride carbonica. Si arriva così ad un composto molto stabile $C_7H_7N_3$, isomero con le due cianfenilidrazidi α e β già descritte, ma che non mostra l'esistenza di un terzo gruppo cianogeno e dal quale non si riesce a tornare alla fenilidrazina. Le ricerche intraprese ci portarono alla conclusione che questa sostanza è niente altro che la *o*-fenilenguanidina:

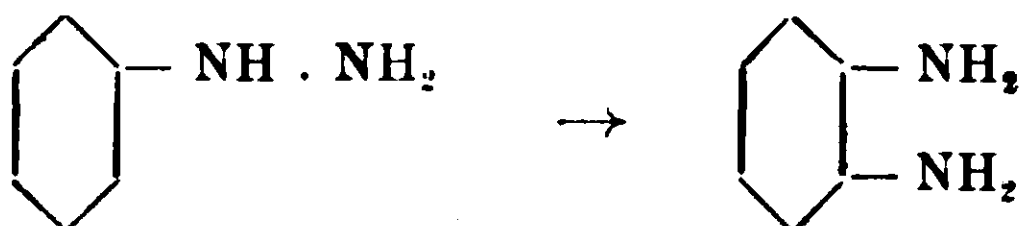
$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}\right\rangle C = NH \qquad \text{oppure} \qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\NH\end{array}\right\rangle C \,.\, NH_2$$

e quindi la cosidetta tricianfenilidrazide è un prodotto dicianurato di essa, che chiameremo *o-fenilendicianguanidina*.

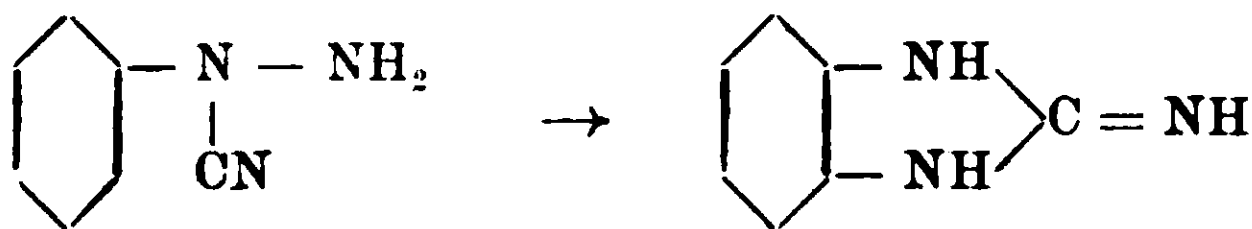
Questo passaggio della fenilidrazina a derivati della *o*-fenilendiammina rappresenta un fatto nuovo assai notevole perchè avviene

(1) Gazzetta Chim. it., XLI, (a) 57.

in soluzione e a temperatura ordinaria. Thiele e Wheeler (Ber. 28, 1538) scaldando a 200° il cloridrato di fenilidrazina con acido cloridrico fumante ottennero la *p* - fenilendiammina, ma neppure una traccia di *o* - fenilendiammina.

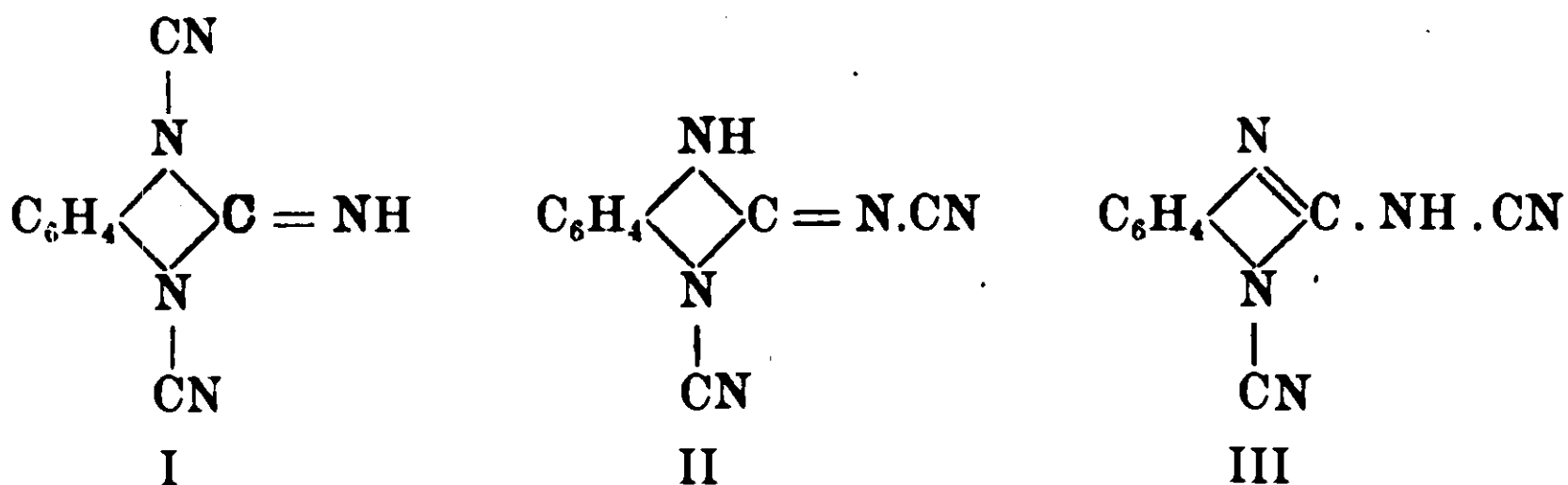
Nel caso nostro la trasposizione molecolare:

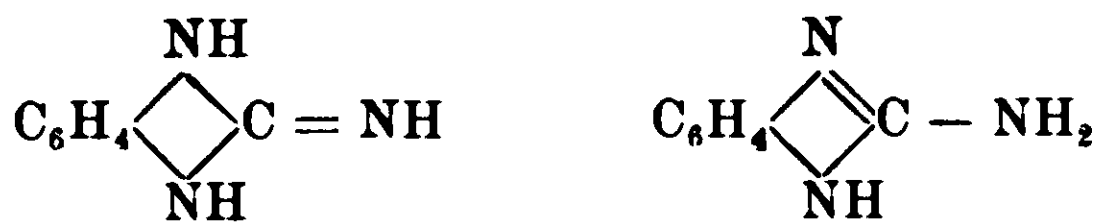
$$C_6H_5-NH.NH_2 \rightarrow C_6H_4(NH_2)_2$$

non avviene direttamente ma attraverso i prodotti di cianurazione: la prima fase è la formazione della α-cianfenilidrazide e da essa per l'ulteriore azione del bromuro di cianogeno si arriva direttamente alla fenilendicianguanidina. I tentativi per passare subito dalla α-cianfenilidrazide alla *o*-fenileguanidina:

$$C_6H_5-N(CN)-NH_2 \rightarrow C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C=NH$$

senza ulteriore azione del bromuro di cianogeno, non riuscirono.

Riguardo alla costituzione della fenilendicianguanidina, tre formule possono discutersi:

$$C_6H_4{<}^{N-CN}_{N-CN}{>}C=NH \qquad C_6H_4{<}^{NH}_{N-CN}{>}C=N.CN \qquad C_6H_4{<}^{N}_{N-CN}{>}C.NH.CN$$

I   II   III

La I e la II sono derivati della fenilenguanidina considerata a costituzione simmetrica e la III a costituzione asimmetrica:

$$C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C=NH \qquad C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}C-NH_2$$

Può essere che la fenilenguanidina risponda alle due forme desmotropiche, ma le nostre osservazioni ci porterebbero ad accettare piuttosto la formula asimmetrica per le seguenti ragioni:

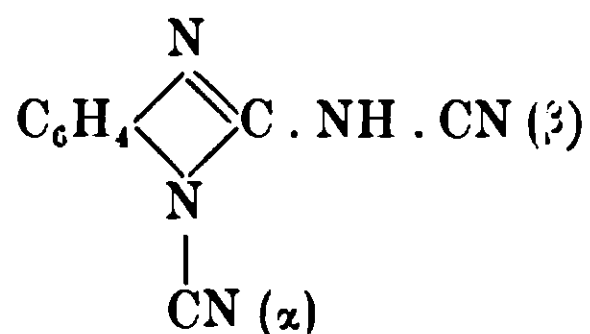
1° la basicità della fenilenguanidina, che si manifesta marcatamente alle carte di tornasole e colla formazione di un carbonato, meglio si spiega colla formula asimmetrica che ha un gruppo amminico;

2° la formazione di un derivato monobenzoilico e monoacetilico;

3° la tormazione di un prodotto di condensazione colle aldeidi;

4° la trasformazione in fenilenurea coll'acido nitroso.

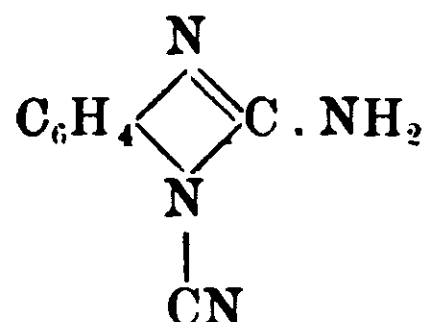
Inoltre ai nostri derivati cianurati spetta certamente una costituzione rispondente alla formula asimmetrica: le tre formule soprascritte per la fenilendicianguanidina ci danno egualmente ragione del carattere acido della sostanza per l'idrogeno imminico nella molecola in cui ci sono dei radicali negativi, ma la formula I, che è simmetrica anche rispetto ai due gruppi sostituenti, è da scartarsi per il differente comportamento dei due cianogeni di fronte agli agenti idrolizzanti. Delle due formule II e III quella che ha i due cianogeni in condizioni differenti è la III:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} N \\ N \\ | \\ CN\ (\alpha) \end{matrix}\rangle C . NH . CN\ (\beta)$$

perchè quello in (α) sostituisce un idrogeno imminico e quello in (β) un idrogeno amminico ed è presumibile che il meno resistente all'idrolisi, cioè quello che si stacca colla potassa anche a freddo, sia appunto il cianogeno α che sostituisce un idrogeno meno basico dell'altro. Colla formula II si avrebbe invece la sostituzione in due idrogeni imminici.

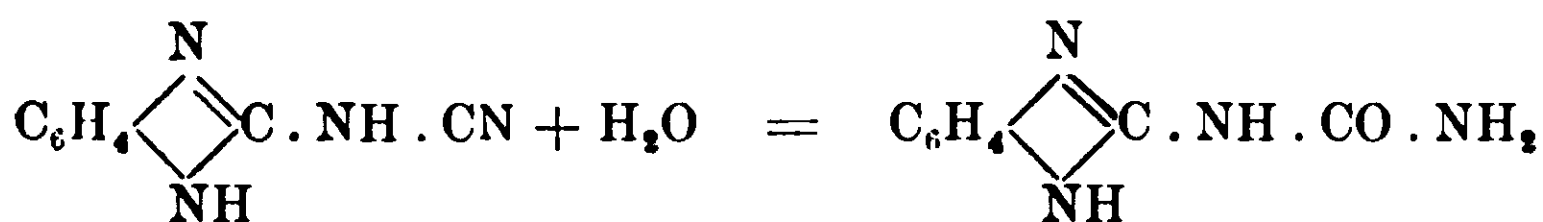
Il primo prodotto d'idrolisi della fenilendicianguanidina verrebbe dunque ad essere l'*o-fenilen-β-cianguanidina*:

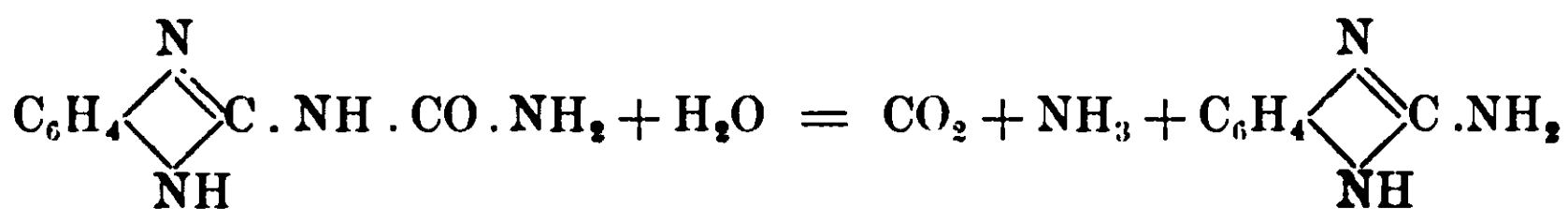
$$C_6H_4\langle\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\rangle C . NH . CN$$

e a questa formula corrisponde il carattere ancora un pò acido della sostanza, che si scioglie bene nella potassa caustica, ma poco nell'ammoniaca e non forma prodotti di condensazione colle aldeidi. Al composto isomerico *o-fenilen-α-cianguanidina :*

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ \\ N\end{smallmatrix}\rangle C.NH_2 \quad (N-CN)$$

siamo arrivati cianurando direttamente la fenilenguanidina ed è una sostanza basica, che dà un prodotto di condensazione colla aldeide *m*-nitrobenzoica, e colla potassa perde facilmente il cianogeno e ritorna in fenilenguanidina.

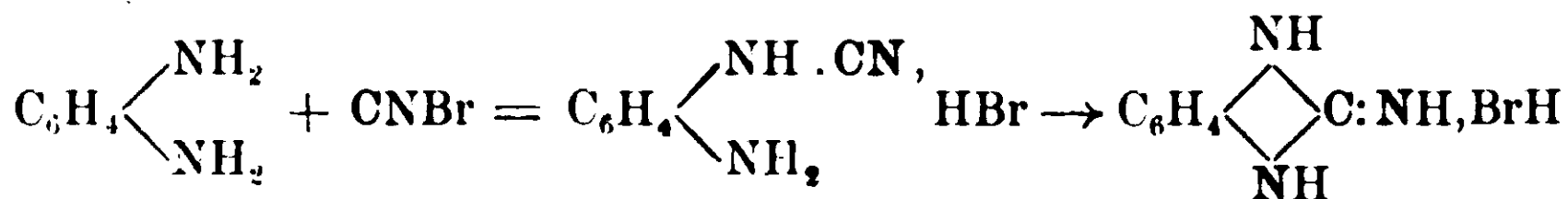
La fenilen-β-cianguanidina, che potrebbe anche chiamarsi fenilendiciandiamide, non si altera colla potassa diluita anche bollente e soltanto scaldata per diverse ore a 140° colla potassa concentrata perde con difficoltà l'altro cianogeno: invece. per azione non prolungata dell'acido cloridrico concentrato e caldo, prende una molecola di acqua e passa nel cloridrato di *fenilenguanilurea* o fenilendiciandiamidina:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ \\ NH\end{smallmatrix}\rangle C.NH.CN + H_2O = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ \\ NH\end{smallmatrix}\rangle C.NH.CO.NH_2$$

Prolungando l'azione dell'acido cloridrico si demolisce il residuo ureico e si arriva alla *fenilenguanidina :*

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ \\ NH\end{smallmatrix}\rangle C.NH.CO.NH_2 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ \\ NH\end{smallmatrix}\rangle C.NH_2$$

che era già stata ottenuta da Pierron [1] dalla *o*-fenilendiammina e bromuro di cianogeno.

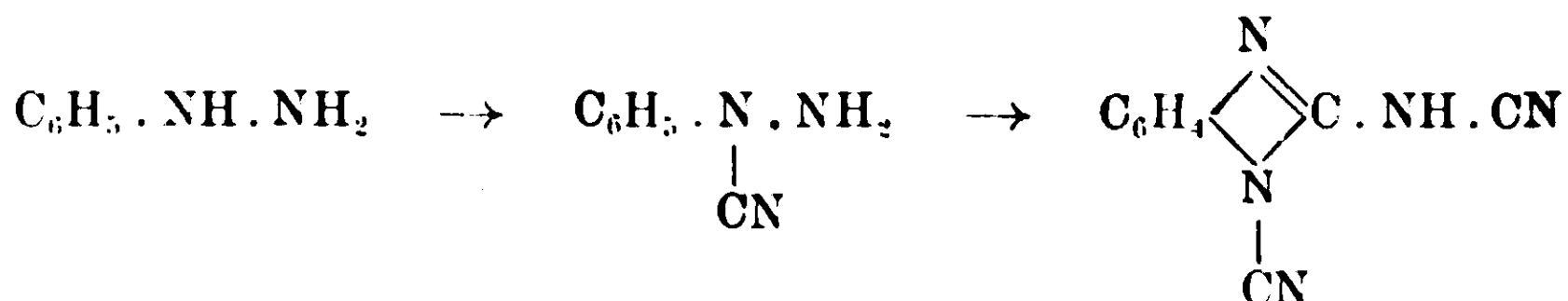
[1] Ann. de chimie et de phys. Serie VIII, T. 15, 190.

Egli spiega la formazione colla trasposizione dell'*o*-amidofenilcianamide che si formerebbe in una prima fase:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + CNBr = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CN,\\NH_2\end{matrix}\right. HBr \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C:NH,BrH$$

Una simile trasformazione rammenta la sintesi delle guanidine per azione delle cianamidi sopra i cloridrati delle ammine. La reazione fu da noi ripetuta e il prodotto si trovò identico a quello ottenuto dalla fenilendicianguanidina, dalla quale si può avere direttamente, trascurando i prodotti intermedi di demolizione, se viene bollita per diverse ore coll'acido cloridrico.

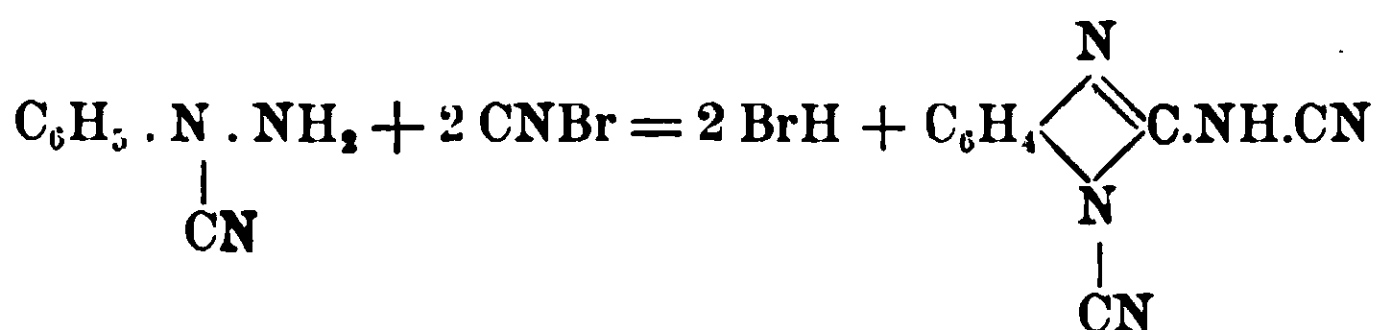
A maggiore conferma abbiamo trasformato la nostra fenilenguanidina, come già aveva fatto Pierron, in fenilenurea in tubo chiuso con barite, o più facilmente, a freddo coll'acido nitroso, ed abbiamo anche preparate la benzoil e l'acetilfenilenguanidina.

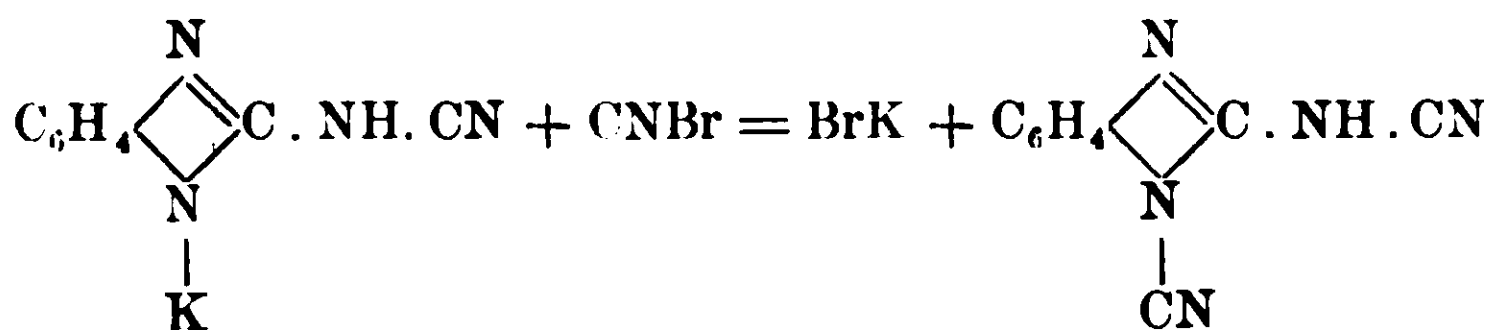
Così rimaneva pienamente dimostrato il passaggio dalla fenilidrazina alla fenilendicianguanidina attraverso la formazione d'α-cianfenilidrazide:

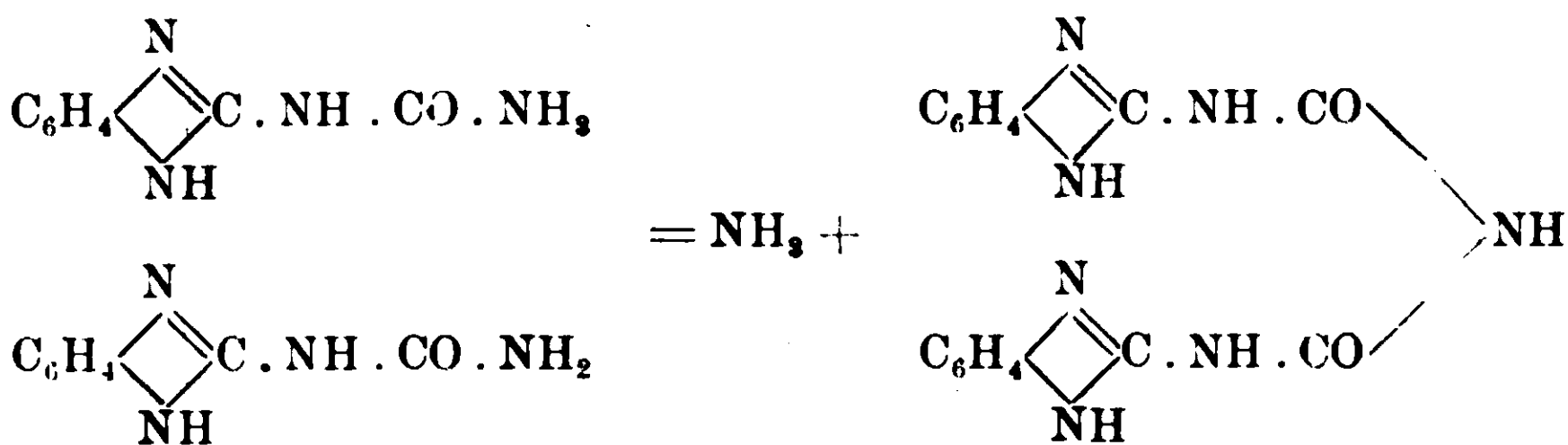
$$C_6H_5.NH.NH_2 \rightarrow C_6H_5.\underset{\substack{|\\CN}}{N}.NH_2 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\N\\|\\CN\end{matrix}\right\rangle C.NH.CN$$

Si può arrivare con una sola operazione dalla fenilidrazina al prodotto finale operando in soluzione acquosa e con un eccesso di bromuro di cianogeno (3 mol.), ma è certo che prima deve formarsi l'α-cianfenilidrazide e anche praticamente è meglio fare la reazione in due fasi, per eliminare i prodotti secondari che accompagnano il primo prodotto. Se la reazione viene fatta in soluzione eterea, cioè nelle condizioni in cui si forma la β - cianfenilidrazide, non si arriva a derivati della fenilenguanidina.

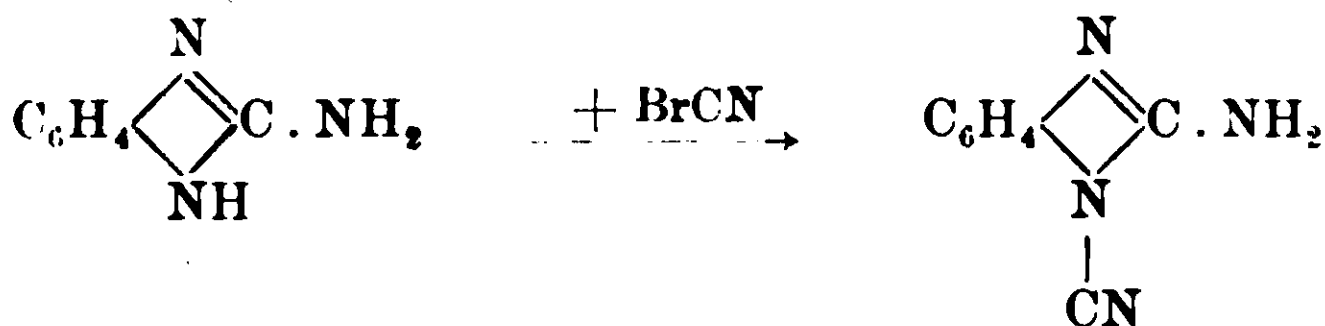
Trasformata la fenilidrazina in α-cianfenilidrazide l'ulteriore cianurazione può farsi in soluzione alcoolica con un rendimento in fenilendicianguanidina del 45 $^0/_0$ della α-cianfenilidrazide impiegata, il quale può accrescersi fino al 55 $_0/^0$, aggiungendo dei pezzetti di marmo, per diminuire l'acidità dovuta all'acido bromidrico che si

forma nella reazione. Adoprando l'acqua, in cui la massima parte della α-fenilidrazide rimane indisciolta a freddo, purchè si agiti frequentemente, si arriva a un rendimento del 90 %: non si tratta quindi di una reazione secondaria. La reazione avviene pure nell'alcool metilico, ma non avviene affatto nell'etere, nel benzolo, nell'acetone, nel cloroformio: si direbbe che ci voglia un solvente ionizzante. In ogni modo è notevole il fatto che il bromuro di cianogeno agisce differentemente sulla fenilidrazina nell'acqua o nell'etere, eppoi agisce o non agisce affatto sulla α-cianfenilidrazide secondo il solvente. Quale sia il meccanismo della reazione, all'infuori dell'influenza del solvente in quest'ultimo passaggio, non si può precisare, ma con varie esperienze abbiamo ristrette le supposizioni. Siccome nell'α-cianfenilidrazide si debbono introdurre due gruppi cianogeni e deve avvenire la trasposizione da un derivato della fenilidrazina in uno dell'o - fenilendiamina, avrebbero potuto formarsi dei prodotti intermedi e siccome la reazione avviene lentamente e a freddo, eravamo in buone condizioni per rintracciarli; ma tutte le ricerche sono state vane non solo limitando il tempo, ma anche la quantità di bromuro di cianogeno messo a reagire. Prove per ottenere una dicianfenilidrazide anche partendo dalla β-cianfenilidrazide, in condizioni differenti di temperatura e di solvente, furono senza risultato. Neppure crediamo che si formi come prodotto intermedio una fenilencianguanidina, che corrisponderebbe al prodotto di trasposizione di una ipotetica dicianfenilidrazide, giacchè sia quella sostanza da noi avuta come prodotto di demolizione della fenilendicianguanidina, sia l'isomero, ottenuto per cianurazione della fenilenguanidina, erano a noi noti e l'avremmo certamente identificati se si fossero formati. Contro la loro formazione sta, poi, il fatto che messe nelle stesse condizioni della α-cianfenilidrazide non danno la feniledicianguanidina e quindi escludiamo che questa si formi passando attraverso la fenilendicianguanidina o al suo derivato monocianurato e riteniamo che la reazione sia bimolecolare e che avvenga probabilmente nello stesso tempo la trasposizione atomica.

$$C_6H_5 . \underset{\substack{| \\ CN}}{N} . NH_2 + 2\,CNBr = 2\,BrH + C_6H_4\langle\substack{N \\ \\ N \\ | \\ CN}\rangle C.NH.CN$$

Siamo però riusciti a riottenere la fenilendicianguanidina dal suo primo prodotto di demolizione, la fenilen-β-cianguanidina, la quale, mentre non si cianura direttamente col bromuro di cianogeno sia sospesa nell'acqua come nell'alcool, si cianura, invece, se si scioglie nella quantità necessaria di potassa acquosa. Evidentemente qui la formazione della fenilendicianguanidina è dovuta al sale potassico che la fenilen-β-cianguanidina forma per sostituzione dell'idrogeno imminico in posizione α.

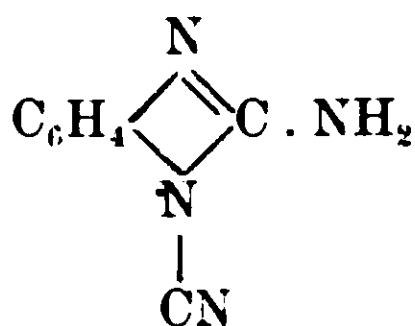
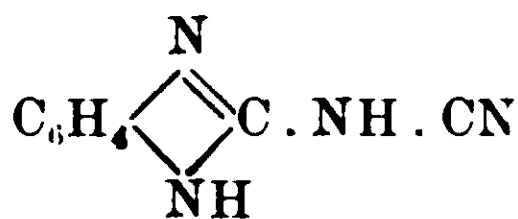
$$C_6H_4\langle N \rangle C.NH.CN\ (N-K) + CNBr = BrK + C_6H_4\langle N \rangle C.NH.CN\ (N-CN)$$

La fenilen-β-cianguanidina, come è stato già detto, con acido cloridrico passa nel cloridrato di fenilenguanilurea. La base libera scaldata a 180°-200° elimina ammoniaca e forma un biurete.

$$2\ C_6H_4\langle N, NH \rangle C.NH.CO.NH_2 = NH_3 + \left[C_6H_4\langle N, NH \rangle C.NH.CO\right]_2 \rangle NH$$

La fenilenguanidina, che è l'ultimo prodotto di idrolisi della fenilendicianguanidina e che si ottenne dalla fenilenguanilurea, può cianurarsi, ma il prodotto che si ottiene è differente dalla fenilen-β-cianguanidina originaria e ad esso spetterà la formula isomerica colla sostituzione dell'idrogeno iminico α.

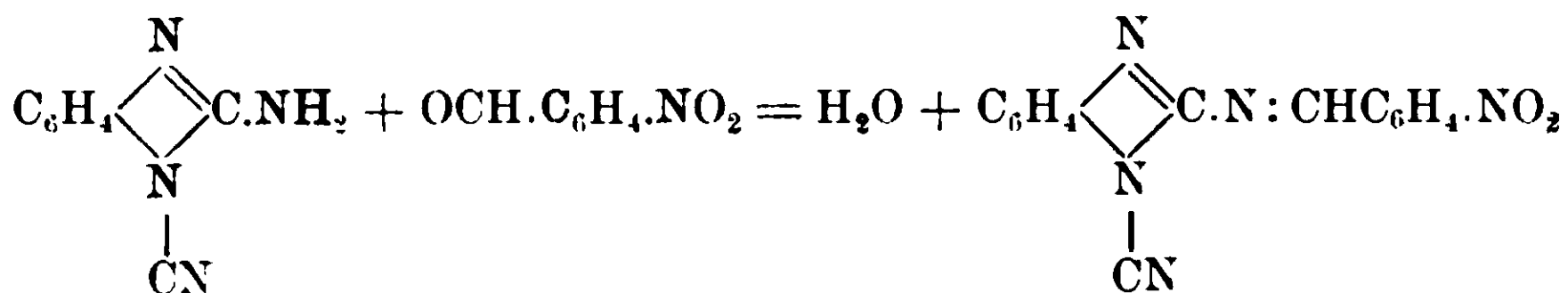
$$C_6H_4\langle N, NH \rangle C.NH_2 \xrightarrow{+BrCN} C_6H_4\langle N, N-CN \rangle C.NH_2$$

La reazione avviene fra due molecole di base per una di bromuro di cianogeno e la metà della base si ritrova come bromidrato.

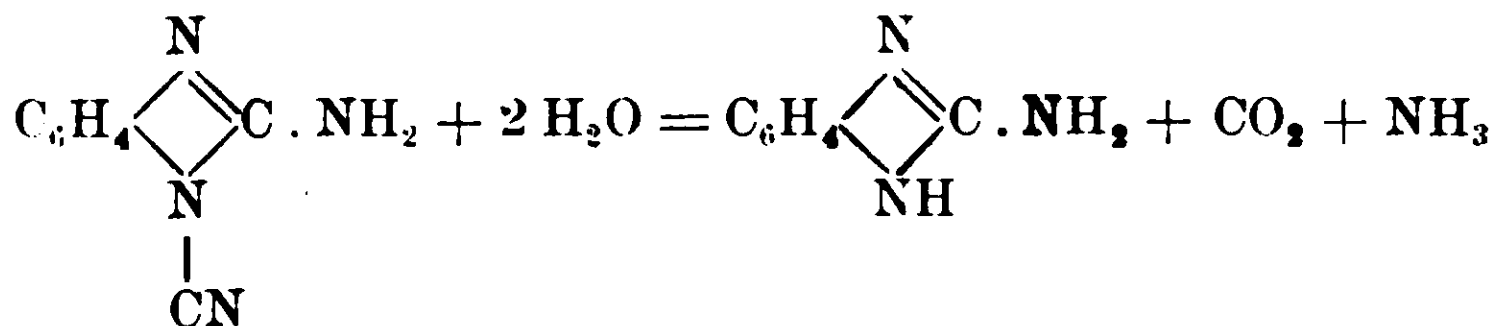
Si può fare in soluzione acquosa come alcoolica; praticamente è meglio usare l'alcool e un eccesso di bromuro di cianogeno. Non avviene coi sali della fenilenguanidina.

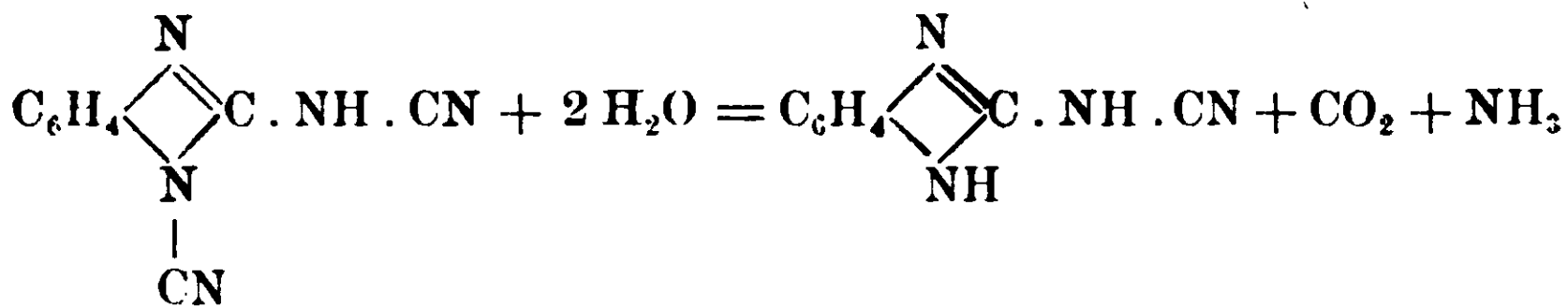
Questo nuovo prodotto cianurato differisce assai dal suo isomero, e le proprietà dell'uno e dell'altro rispondono molto bene alle formule loro assegnate.

$$\begin{array}{c} N \\ C_6H_4\langle\;\rangle C\,.\,NH_2 \\ N \\ | \\ CN \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} N \\ C_6H_4\langle\;\rangle C\,.\,NH\,.\,CN \\ NH \end{array}$$

fenilen-α-cianguanidina — fenilen-β-cianguanidina

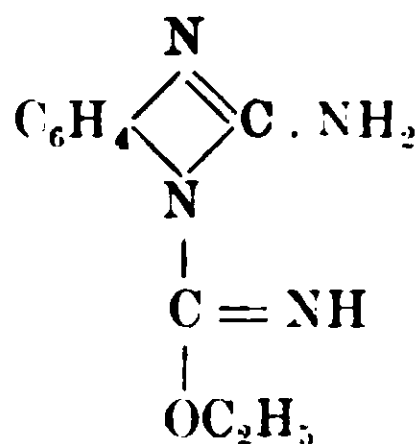
Infatti il derivato β non ha funzioni basiche, ma acide, si cianura soltanto in soluzione alcalina e non dà prodotti di condensazioni colle aldeidi; il derivato α è una base che forma sali stabili cogli acidi. e dà un prodotto di condensazione coll'aldeide *m*-nitrobenzoica in presenza di piperidina, come fa la fenilenguanidina.

$$\begin{array}{c} N \\ C_6H_4\langle\;\rangle C.NH_2 \\ N \\ | \\ CN \end{array} + OCH.C_6H_4.NO_2 = H_2O + \begin{array}{c} N \\ C_6H_4\langle\;\rangle C.N:CHC_6H_4.NO_2 \\ N \\ | \\ CN \end{array}$$

Un altro carattere differenziale fra i due isomeri è che mentre la fenilen-β-cianguanidina è resistentissima all'azione della potassa, la fenilen-α-cianguanidina si decompone già a freddo eliminando ammoniaca e anidride carbonica

$$\begin{array}{c} N \\ C_6H_4\langle\;\rangle C\,.\,NH_2 \\ N \\ | \\ CN \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{c} N \\ C_6H_4\langle\;\rangle C\,.\,NH_2 \\ NH \end{array} + CO_2 + NH_3$$

precisamente come nelle stesse condizioni la fenilen-α-β-dicianguanidina perde subito il gruppo cianogeno in posizione-α:

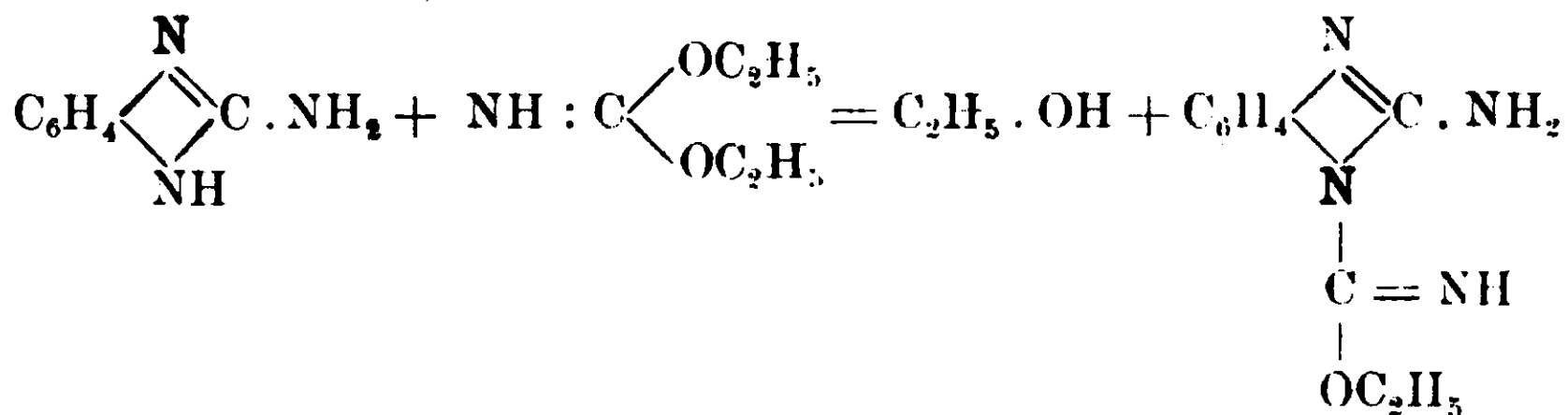
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N\\N(CN)\end{matrix}\rangle C.NH.CN + 2H_2O = C_6H_4\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\rangle C.NH.CN + CO_2 + NH_3$$

La fenilen-α-cianguanidina non si cianura ulteriormente e non si trasforma nell'isomero-β e quindi viene a mancare un passaggio per risalire dalla *o*-fenilendiamina alla fenilendicianguanidina. per la cui formazione, perciò, occorre sempre partire dalla fenilidrazina.

La fenilenguanidina, sciolta nell'acqua, per aggiunta di bromuro di cianogeno e di potassa dà una bella colorazione azzurra che poi passa in rosso vinato e in bruno, mentre si separa poca polvere pure bruna e nel liquido rimane gran parte della sostanza inalterata. Se invece la stessa reazione si fa in soluzione alcoolica si ha pure la colorazione azzurra fugace, ma si depone una sostanza ben cristallizzata e un po' colorata, che si può avere con buon rendimento mescolando quantità equimolecolari di fenilenguanidina e d'alcolato sodico eppoi aggiungendo il bromuro di cianogeno tutti sciolti in alcool. Il prodotto che si forma corrisponde a una fenilencianguanidina più una molecola di alcool, ossia, invece del gruppo cianogeno, se ne sostituisce uno eguale a quello degli imido-eteri. Per la nuova sostanza abbiamo, difatti, dimostrato la formola di una *o-fenilen-α-ossietilcarboimidoguanidina* :

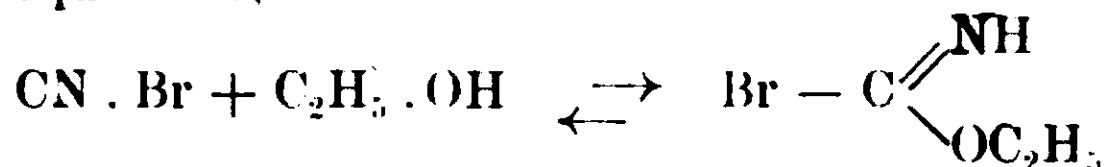
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle C.NH_2 \quad \text{(al N: } -C(=NH)-OC_2H_5)$$

Ha proprietà basiche, bollita colla potassa si scinde in alcool, ammoniaca, anidride carbonica e fenilenguanidina. Coll'aldeide *m*-nitrobenzoica dà un prodotto di condensazione come la fenilenguanidina. Per discutere la formazione di questo etere carboimidico, ricordiamo che Nef [1] per azione del bromuro di cianogeno sull'etilato sodico a bassa temperatura ottenne l'imidocarbonato di etile e si potrebbe

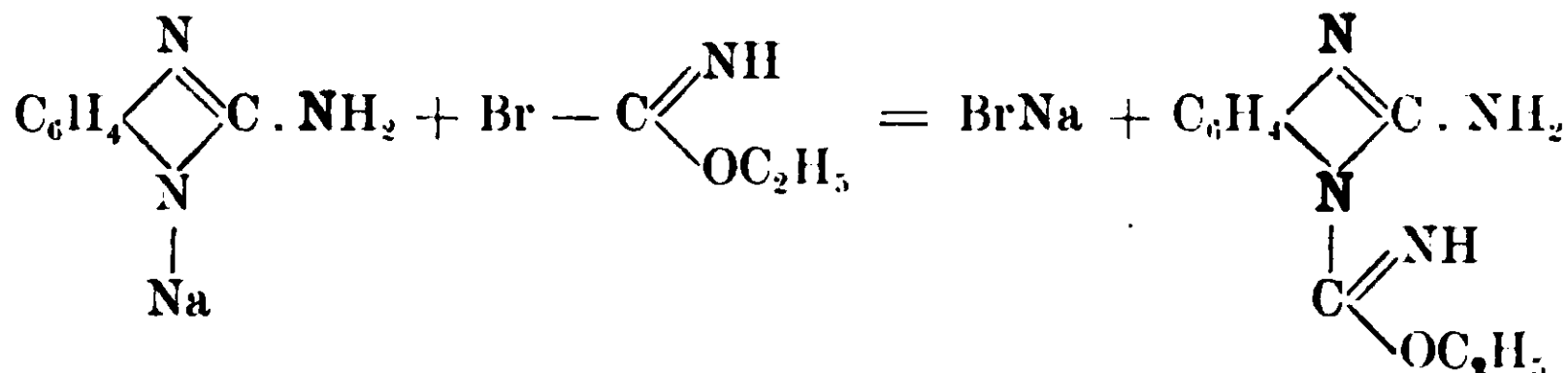
[1] Liebigs' Ann., 287, pag. 313.

pensare che questo reagendo sulla lenilenguanidina porti alla formazione della nuova sostanza:

$$C_6H_4\langle N, NH \rangle C.NH_2 + NH : C\langle{OC_2H_5 \atop OC_2H_5} = C_2H_5.OH + C_6H_4\langle N, N \rangle C.NH_2$$
$$\quad N - C(=NH) - OC_2H_5$$

ma certamente non è così perchè se si mette prima insieme il bromuro di cianogeno e l'alcoolato sodico eppoi la fenilenguanidina non si ha niente.

Neppure è da ritenersi che si formi prima la fenilenguanidina e che poi questa addizioni una molecola di alcool in presenza di alcoolato sodico, giacché, fatta la prova, non si ottenne l'etere carboimidico. La sostanza si forma quando ancora il bromuro di cianogeno non ha reagito colla fenilenguanidina (ciò che richiede parecchio tempo), aggiungendo al miscuglio dei due alcoolato sodico. Nef spiega la formazione dell'imidocarbonato di etile coll'ammissione di un prodotto labile di addizione del bromuro di cianogeno coll'alcool. Se si ammette che questo composto labile si produca parzialmente formando un equilibrio,

$$CN.Br + C_2H_5.OH \rightleftarrows Br - C\langle{NH \atop OC_2H_5}$$

si possono intendere le due reazioni: se col bromuro di cianogeno e l'alcool si trova soltanto la fenilenguanidina è il bromuro di cianogeno che agisce lentamente (e più rapidamente quando è in eccesso) per formare la fenilencianguanidina. Se si opera in presenza di alcoolato sodico, aggiungendo prima questo alla fenilenguanidina eppoi la soluzione alcoolica di bromuro di cianogeno, allora si forma il derivato sodico della fenilenguanidina e su questo agisce il composto di addizione dell'alcool col bromuro di cianogeno:

$$C_6H_4\langle N, N(Na) \rangle C.NH_2 + Br - C\langle{NH \atop OC_2H_5} = BrNa + C_6H_4\langle N, N \rangle C.NH_2$$
$$\quad N - C\langle{NH \atop OC_2H_5}$$

La formazione del sale sodico della fenilenguanidina è provato dal fatto che questa sostanza pure essendo basica, si separa dai suoi

sali coll'ammoniaca senza ridisciogliersi in eccesso di reattivo, mentre si scioglie bene se si adopra la potassa o la soda caustica in eccesso. Usando nella suddetta reazione l'alcool metilico e il metilato sodico si ottenne il prodotto metilico corrispondente.

La fenilendicianguanidina oltre ai prodotti di idrolisi qui descritti può dare dei prodotti di addizione coll'idrogeno solforato, coll'ammoniaca, coll'idrazina e colle ammine e su questi prodotti sarà reso conto in una prossima pubblicazione.

Le relazioni fra i prodotti descritti in questo lavoro vengono indicate dal seguente schema, tralasciando i composti di condensazione coll'aldeide *m*-nitrobenzoica:

$C_6H_5 . NH . NH_2$

↓

$C_6H_5 . N(CN) . NH_2$

↓

$C_6H_4<(N)(N-CN)>C . NH . CN$

↕

$C_6H_4<(N)(NH)>C . NH . CN$

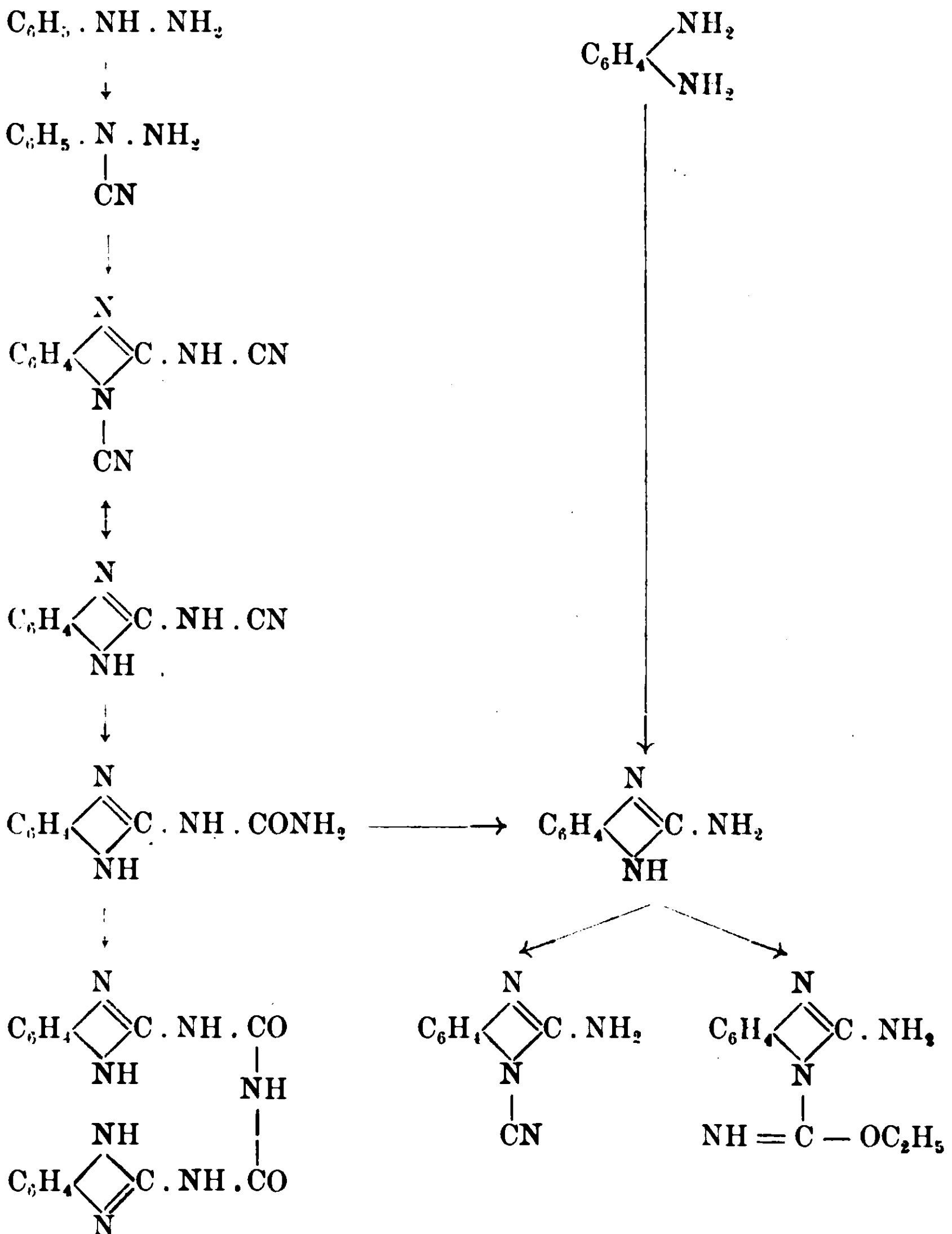
↓

$C_6H_4<(N)(NH)>C . NH . CONH_2$ ⟶ $C_6H_4<(N)(NH)>C . NH_2$ ← $C_6H_4(NH_2)_2$

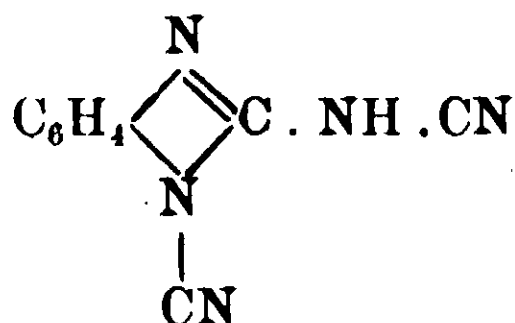
↓

$C_6H_4<(N)(NH)>C . NH . CO - NH - CO . NH . C<(NH)(N)>C_6H_4$

$C_6H_4<(N)(NH)>C . NH_2$ ⟶ $C_6H_4<(N)(N-CN)>C . NH_2$

$C_6H_4<(N)(NH)>C . NH_2$ ⟶ $C_6H_4<(N)(N-C(=NH)-OC_2H_5)>C . NH_2$

PARTE SPERIMENTALE.

o-Fenilen-α-β-dicianguanidina.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\rangle C . NH . CN$$
$$\quad | \; CN$$

La formazione di questa sostanza avviene a freddo e lentamente per azione del bromuro di cianogeno sulla α-cianfenilidrazide [1], sia sciolta nell'alcool come in sospensione nell'acqua. La reazione nell'alcool dà un rendimento minore che nell'acqua, ma ha il vantaggio che il prodotto può essere ritirato dal liquido mano a mano che si forma perchè precipita, mentre le sostanze che non hanno ancora reagito rimangono disciolte.

Gr. 25 di α-cianfenilidrazide greggia si sciolsero in 200 cc. di alcool insieme a 40 gr. di bromuro di cianogeno e la soluzione fu lasciata a sè alla temperatura ordinaria. Il giorno dopo si era già depositato un pò di prodotto in minuti cristalli e seguitò anche nei giorni successivi: dopo una settimana la massima parte si era deposta e fu tolta colla filtrazione, ma dal liquido seguitò ancora per circa altre tre settimane a deporsi un pò di prodotto. Il rendimento totale fu di gr. 11,25 ossia il 45 % della cianfenilidrazide impiegata. Il prodotto ottenuto era colorato in rosso bruno perchè noi impiegammo la cianfenilidrazide greggia, quale cioè si ricava dalla reazione lavata coll'acqua e seccata all'aria; impiegando cianfenilidràzide bianca cristallizzata dall'alcool il prodotto che si ottiene è quasi bianco. Abbiamo ripetuto la preparazione sempre in quei rapporti, ma in proporzione anche dieci volte maggiori, sempre, all'incirca, con lo stesso rendimento. In ambiente caldo la reazione è più sollecita, ma non è bene scaldare direttamente la soluzione; una prova fatta a 100° non dette punto prodotto.

(1) Gazz. Chim. ital., 22, (a) 226.

Il liquido alcoolico dopo la separazione della fenilendicianguanidina ha odore di bromuro di cianogeno ed è molto acido per l'acido bromidrico svoltosi nella reazione: evaporato lascia una massa bruna pastosa che contiene frammisti molti cristalli di bromuro di ammonio ([1]).

Supponendo che l'acido bromidrico che si sviluppa potesse nuocere al rendimento della fenilendicianguanidina, abbiamo ripetuto la preparazione in presenza di pezzetti di marmo: gr. 20 di cianfenilidrazide greggia sciolta in 1500 cc. di alcool insieme a 320 gr. di bromuro di cianogeno in presenza di pezzetti di marmo dettero gr. 113 di prodotto, corrispondente a un rendimento del 56,5 %, cioè con un aumento maggiore del 10 %.

Ma un rendimento molto maggiore si ha coll'acqua invece dell'alcool; però in questo caso non si può separare il prodotto mano a mano che si forma, rimanendo frammisto alla cianfenilidrazide che non ha ancora reagito. In ogni modo la reazione in acqua è da preferirsi.

Gr. 25 di α-cianfenilidrazide greggia e polverizzata fu sospesa in 300 cc. di acqua a cui si aggiunsero gr. 40 di bromuro di cianogeno e circa 50 gr. di marmo in pezzetti, usando come recipiente una bottiglia di mezzo litro a pareti grosse. La reazione si lasciò durare 20 giorni, a temperatura ordinaria, agitando il liquido varie volte nella giornata; il prodotto raccolto sul filtro, liberato dai pezzetti di marmo rimasti, lavato prima con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico per sciogliere un pò di polvere di marmo frammista, quindi con acqua infine con alcool a caldo per togliere la poca cianfenilidrazide inalterata e poche impurezze resinose, era gr. 22,6, corrispondente a un rendimento del 90,6 %. La reazione fatta nelle stesse condizioni, ma senza marmo dette un rendimento minore, ma di poco.

([1]) Questo residuo che è maggiore del prodotto cristallino ottenuto, lavato ripetutamente con acqua calda costituisce poi una pece bruna, che indurisce a freddo e si rammollisce a caldo, e da essa non si riuscì a ricavare che pochissima quantità di un prodotto cristallino, estraendolo col benzolo e che, purificato colla distillazione nel vapor d'acqua e poi cristallizzato dall'alcool si ebbe in sottilissimi aghi fusibili a 97°, molto solubili nell'alcool, poco nell'etere e nel benzolo ed insolubili nell'acqua. Ad una analisi ci dette il 14,7 % di azoto, ma non ha caratteri basici: per la sua poca quantità non fu ulteriormente studiato.

La forte differenza nel rendimento della preparazione coll'alcool di fronte a quella coll'acqua può forse spiegarsi col bromuro d'etile che si forma dall'alcool e l'acido bromidrico, il quale potrebbe dare colla cianfenilidrazide dei prodotti etilati, che poi non si prestano più alla reazione principale. Abbiamo fatto anche esperienze con altri solventi e mentre coll'alcool metilico si ha la formazione della fenilendicianguanidina, col benzolo, acetone, etere, cloroformio la reazione non avviene affatto e rimane la cianfeniledrazide inalterata.

Altre prove abbiamo fatto partendo direttamente dalla fenilidrazina e bromuro di cianogeno (3 mol.) coll'acqua, ma il prodotto fu scarso e brutto per i prodotti secondari che si formano nella prima fase della reazione, perciò sarà sempre bene preparare prima la α-cianfenilidrazide [1].

La fenilendicianguanidina, sia ottenuta dall'alcool come dall'acqua, se è ben lavata, è quasi pura e si presenta in polvere cristallina più o meno rossastra e che può essere quasi bianca se è ottenuta da cianfenilidrazide purificata.

Gr. 0,2108 di sostanza seccata a 100° dettero Gr. 0,4556 di anidride carbonica e Gr. 0,058 di acqua.

Gr. 1318 di sostanza dettero 42 c. c. di azoto a 12° e 763 mm.

Calcolato %: C = 59,01; H = 2,73; N = 38,21.

Trovato %: C = 59,06; H = 3,05; N = 38,21.

Si può purificare sospendendola in acqua fredda ed aggiungendo ammoniaca fino a scioglierla, quindi filtrare *rapidamente* per togliere poca impurezza insolubile e precipitare *subito* con acido cloridrico. Si ottiene così in polvere bianca giallina.

Gr. 0,1306 di sostanza seccata a 100° dettero 42,2 cc. di Azoto a 10°,2 e 752 mm.

Calcolato %: N = 38,25.

Trovato %: N = 38,52.

(1) **Riportiamo la preparazione descritta nella nota II: gr. 100 di fenilidrazina si sciolgono in 2 litri di acqua a freddo, si filtra per togliere un pò di sostanza resinosa, che specialmente si trova nella fenilidrazina vecchia, eppoi vi si aggiungono 50 gr. di bromuro di cianogeno sciolto in poco alcool. La cianfenilidrazide si separa subito in lamelle splendenti un pò rossastre che si raccolgono, si lavano con acqua e si asciugano su carta all'aria. Il prodotto così greggio, circa 40 grammi, si adopra direttamente. Dalle acque madri si ricupera del bromidrato di fenilidrazina.**

Se la sostanza si lascia sciolta nell'ammoniaca, dopo qualche tempo a freddo e rapidamente a caldo, dà un precipitato abbondante, per addizione di ammoniaca corrispondente al composto della formula $C_9H_8N_6$, di cui ci occuperemo in un prossimo lavoro.

La fenilendicianguanidina non fonde neppure a 300° ma ingiallisce prima eppoi imbrunisce. È pochissimo solubile anche a caldo nell'acqua, nell'alcool e nell'acetone, ma specialmente da quest'ultimo si può avere in cristallini bianchi: è insolubile nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio.

Si scioglie bene nel fenolo e in questo solvente si fece una determinazione crioscopica di peso molecolare.

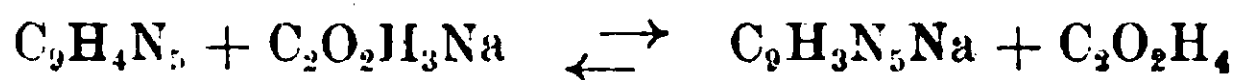
Sostanza gr. 0,1569; fenolo gr. 19,827; abbassamento 0°,31.

Peso molecolare calcolalato: 183.

» » trovato: 190.

Un modo pratico di purificazione per cristallizzazione consiste nello sciogliere a caldo la sostanza in una soluzione acquosa di acetato sodico.

Gr. 1 di fenilendicianguanidina greggia fu fatta bollire per pochi minuti con 50 cc. di soluzione al 10% di acetato sodico cristallizzato, si filtrò a caldo e rimasero sul filtro gr. 0,05 di sostanza impura, dal liquido si separarono gr. 0,85 di sostanza in aghi minuti, bianchi-giallini e le acque madri, acidificate con acido acetico, dettero ancora gr. 0.1 di sostanza cristallizzata. Questa solubilità nell'acetato sodico dipende dal carattere acido della sostanza e dalla formazione del sale sodico favorita dal calore; a freddo per la quasi insolubità della sostanza l'equilibrio si sposta in senso inverso.

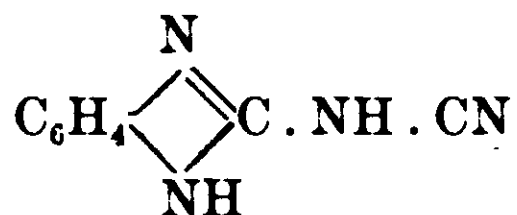
$$C_9H_4N_5 + C_2O_2H_3Na \rightleftarrows C_9H_3N_5Na + C_2O_2H_4$$

Quel poco che rimane disciolto a freddo si precipita aumentando la concentrazione dell'acido acetico.

La fenilendicianguanidina reagisce acida al tòrnasole, sciolta in eccesso di alcali si trasforma facilmente. Con potassa o con soda a caldo svolge ammoniaca; sciolta nell'ammoniaca dà a caldo subito un precipitato; sciolta nel solfuro di ammonio produce, pure a caldo, un precipitato bianco, che è un prodotto di addizione con idrogeno solforato.

Queste reazioni, che si possono eseguire anche con piccole quantità. servono a riconoscere la sostanza. Il sale sodico si ottiene facilmente, sciogliendo a caldo 1 parte di fenilendicianguanidina colla quantità calcolata di carbonato sodico in 10 parti di acqua: si depone a freddo formando un magma cristallino che invade tutto il liquido.

Il sale potassico è più solubile e si depone gelatinoso: la soluzione lasciata a sè anche per molte ore, se non c'è un eccesso di alcali, non si modifica e per acidificazione si riottiene la sostanza inalterata

o-Fenilen-β-cianguanidina.

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C . NH . CN$$

La fenilendiciaguanidina, sciolta in un accesso di potassa, perde un gruppo cianogeno lentamente a freddo e rapidamente a caldo, svolgendo ammoniaca e anidride carbonica che si fissa alla potassa e la fenilencianguanidina, che si forma, rimane sciolta nel liquido alcalino e precipita per acidificazione.

Gr. 10 di fenilendicianguanidina si sciolgono in 100 cc. di acqua con 40 cc. di potassa al 20 % e si fa bollire per mezz'ora; si filtra a freddo, se c'è qualche impurezza rimasta indisciolta, e si aggiunge, acido cloridrico fino a marcata acidità.

Il prodotto, raccolto alla pompa e lavato, si cristallizza dall'acqua bollente e si ottiene in magnifici aghi sottili, elastici, lucenti e molto lunghi. La sostanza non ha un punto di fusione netto, verso 240° ingiallisce e fra 250°-260° rammollisce e si decompone.

È poco solubile nell'acqua e poco più nell'alcool: ha caratteri acidi non accentuati, non arrossa il tornasole, si scioglie con difficoltà nell'ammoniaca e nei carbonati alcalini e bene si scioglie nella potassa.

Gr. 0,270 di sostanza secca dettero gr. 0,602 di anidride carbonica e gr. 0,093 di acqua.

Gr. 0,0546 di sostanza dettero 16,5 cc. di azoto a 19°.5 e 761 mm.

Calcolato %: C = 60,76; H = 3,86; **N** = 35,44.

Trovato %: C = 60,80; H = 3,82; **N** = 35,30.

Il peso molecolare fu determinato col metodo ebullioscopico in soluzione alcoolica.

Sostanza gr. 0,5932 — alcool gr. 34,649 — t = 0°125.

Peso molecolare calcolato: 158.

» » trovato: 156.

La fenilendicianguanidina perde ammoniaca e anidride carbonica, per passare in fenilencianguanidina, anche se bollita coi carbonati alcalini, ma la reazione è più lenta e si forma anche un po' di composto di addizione coll'ammoniaca che si svolge nella reazione. Lo stesso fatto si verifica se si adopra poca potassa caustica, perchè viene trasformata in carbonato mentre c'è ancorà presente della fenilendicianguanidina inalterata. Anche coll'eccesso di potassa si formano piccole quantità di composto di addizione coll'ammoniaca, ma non precipita perchè anche esso è attaccato dalla potassa bollente e si scioglie e il suo prodotto d'idrolisi rimane poi sciolto dall'acido cloridrico quando si precipita la fenilencianguanidina; adoprando l'acido acetico precipiterebbe rendendo impuro il prodotto principale.

Riportiamo alcune esperienze in proposito.

Gr. 5 di fenilendicianguanidina si sciolsero a freddo in 50 cc. di di acqua con gr. 2, 1 di potassa all'alcool (che corrisponde circa a 1 mol. per una di sostanza) e si fece bollire per mezz'ora: si depositò durante il riscaldamento 1 gr. di sostanza bianca-giallina, polverulenta, che fu riconosciuta identica a quella che si forma colla sostanza sciolta nell'ammoniaca e che rappresenta il prodotto di addizione $C_9H_8N_6$. Il liquido con acido cloridrico dette la fenilencianguanidina.

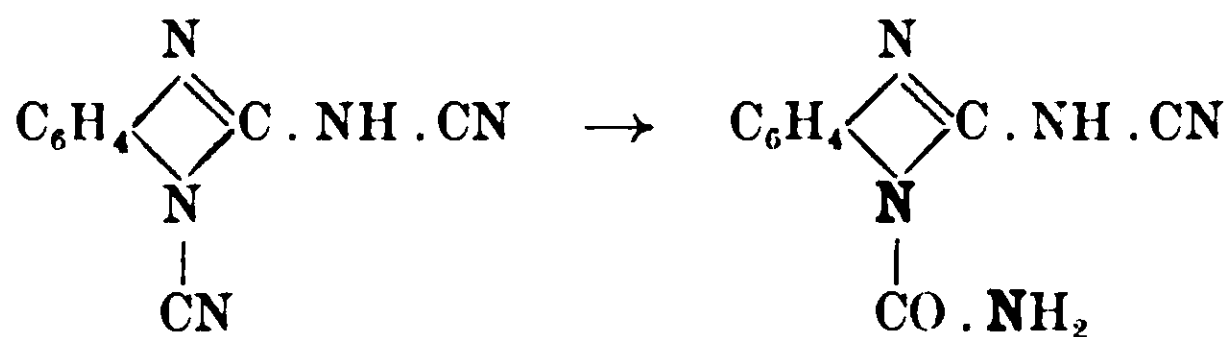
Gr. 5 di sostanza si sciolsero in 50 cc. di acqua con 5 gr. di potassa e si fece bollire per mezz'ora senza che si formasse precipitato e coll'aggiunta di acido cloridrico si ricavarono gr. 3,45 di fenilencianguanidina. il liquido cloridrico, neutralizzato con ammoniaca, dette un precipitato gelatinoso che si raggrumò con qualche goccia di acido acetico e allo stato secco era gr. 0,65.

Gr. 5 di sostanza si sciolsero a caldo in 50 cc. di acqua con gr. 2 di carbonato sodico anidro (la quantità calcolata per il sale sodico è gr. 1,5) e raffreddando si depose il sale sodico della fenilendicianguanidina formando un magma cristallino. Fatta bollire la so-

luzione per $^3/_4$ d'ora precipitarono a caldo gr. 0,95 di composto di addizione coll'ammoniaca e dopo un'altra mezz'ora di ebollizione, ancora gr. 0,25 e cioè in totale gr. 1,20; dal liquido filtrato, per aggiunta di acido cloridrico, si ricavarono gr. 2,25 di fenilencianguanidina.

Gr. 5 di sostanza e gr. 2 di carbonato sodico anidro si sciolsero a caldo in 200 cc. di acqua e a freddo anche dopo molte ore non si ebbe nessun precipitato; bollita la soluzione per $^3/_4$ d'ora si ebbero gr. 0,66 di sostanza e dopo altra mezz'ora di ebullizione altri gr. 0,55, cioè, in tutto. gr. 1,21 di composto di addizione coll'ammoniaca; dal liquido si ricavarono gr. 2,20 di fenilencianguanidina.

Queste prove ed altre similí, limitando il tempo, la temperatura e la quantità dell'alcali, avevano anche lo scopo di vedere se era possibile arrivare a un derivato ureico come primo prodotto di idrolisi, per addizione di una molecola di acqua:

$$C_6H_4\langle N \rangle C.NH.CN \text{ (N–CN)} \rightarrow C_6H_4\langle N \rangle C.NH.CN \text{ (N–CO.NH}_2\text{)}$$

Anzi, esperienze condotte con soluzioni potassiche molto diluite e scaldate per breve tempo colla sostanza e in cui si determinò, prima di usarle e dopo, il contenuto in carbonato col calcimetro di Scheibler, ci mostrarono che subito si stacca il gruppo cianogeno e quindi si deve concludere che quel derivato ureico non è stabile.

Gr. 0,400 di sostanza bollita per 2 minuti con una soluzione diluita di potassa dettero 43,76 cc. di anidride carbonica ridotta a 0° e 760 mm.

Gr. 0,40 di sostanza bollita per 4 minuti con la stessa soluzione di potassa svilupparono 45,5 cc. di anidride carbonica, mentre la quantità calcolata per il distacco completo di un gruppo cianogeno era 48,9 cc.

Anche trattando la fenilendicianguanidina coll'acido cloridrico concentrato non si limita la reazione a quella prima fase.

La fenilen-β-cianguanidina è resistentissima all'azione della potassa bollente anche concentrata e soltanto in tubo chiuso a 140°,

per 48 ore, si riuscì a staccare il gruppo cianogeno in posizione β, mostrando così un comportamento ben differente da quello in posizione α.

Sale argentico della fenilencianguanidina $C_8H_5N_4Ag$. — Si ottiene sciogliendo la sostanza nell'alcool caldo ed aggiungendo una soluzione acquosa di nitrato di argento fino a che non si formi più precipitato.

Raccolto sul filtro e lavato prima con alcool, poi con acqua e nuovamente coll'alcool dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1398 di sostanza seccata a 90° dettero per calcinazione gr. 0,057 di argento.

Calcolato %: Ag = 40,00.

Trovato %: Ag = 40,77.

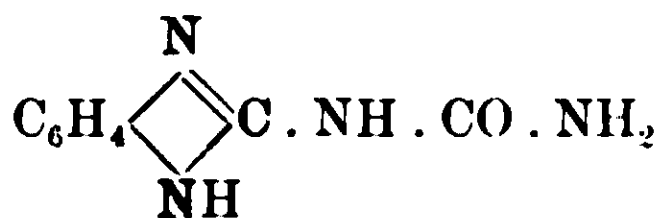
La fenilencianguanidina sciolta nell'acqua e trattata con acqua di bromo dà un precipitato bianco leggero che è un derivato dibromurato.

Gr. 0,2598 di questa sostanza decomposta col carbonato sodico e determinato il bromo col metodo di Voihard consumarono 16,37 cc. di soluzione N/10 di nitrato d'argento.

Calcolato per $C_8N_4H_4Br_2$: Br = 50,63.

Trovato %: Br = 50,40.

o-Fenilen-β-guanilurea.

$$C_6H_4\langle\!\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}\!\rangle C . NH . CO . NH_2$$

La fenilen-β-cianguanidina si scioglie a freddo in molto acido cloridrico concentrato (circa 15 parti) e dopo poco precipita il cloridrato di fenilenguanilurea. Meglio è di operare a caldo con acido un pò diluito.

Gr. 10 di sostanza si mettono in una bevuta con 100 cc. di acqua e 50 cc. di acido cloridrico concentrato e si scalda all'ebullizione per cinque minuti eppoi ancora per dieci minuti sul bagno-maria; senza che la sostanza si sciolga si vede rapidamente modificarsi e trasformarsi

in un precipitato pesante cristallino, che si raccoglie alla pompa e senza lavarlo si secca sulla calce; in un'esperienza se ne ebbero gr. 12,8. Questo cloridrato, sospeso nell'acqua e trattato con ammoniaca in leggero eccesso e a caldo, separa la base che si purifica cristallizzandola dall'acqua o meglio dall'alcool in cui è più solubile.

La fenilenguanilurea è in begli aghi incolori lucenti che non fondono neppure a 300° ma diventano opachi.

Gr. 0.1856 di sostanza dettero gr. 0,3726 di anidride carbonica e gr. 0,0773 di acqua.

Gr. 0,167 di sostanza dettero gr. 0.334 di anidride carbonica e gr. 0,0706 di acqua.

Gr. 0,0907 di sostanza dettero 24,7 cc. di azoto a 22°.5 e 766 mm.

Gr. 0,0788 di sostanza dettero 20,8 cc. di azoto a 9°,2 e 762 mm.

Calcolato %: C = 54,54 ; H = 4,54 ; N = 31,81.

Trovato: C = 54,75 — 54.54; H = 4.63 — 4,68; N = 31,60 — 32,00.

La fenilenguanilurea è poco solubile nell'acqua e un pò più nell'alcool, non si scioglie a freddo nell'ammoniaca e nei carbonati alcalini ma è solubile nella potassa. Cogli acidi forma dei sali stabili.

Cloridrato di fenilenguanilurea $C_8N_4OH_6$, HCl. — Si ottiene come fu detto dalla fenilenciananguanidina trattata coll'acido cloridrico, oppure dalla base saturata coll'acido e si purifica sciogliendolo nell'acqua e precipitandolo per aggiunta di acido cloridrico concentrato.

Gr. 0,0753 di sostanza seccata sulla calce dettero 17 cc. di azoto a 20° e 753 mm.

Gr. 0,1317 di sostanza trattati a caldo col carbonato sodico e quindi separata la base, dosando il cloro nel liquido col metodo di Volhard consumarono 5,6 cc. di soluzione N/10 di nitrato d'argento.

Calcolato %: N = 26,41 ; Cl = 16,50.

Trovato %: N = 26,39 ; Cl = 16,09.

È facilmente solubile nell'acqua distillata o poco acidulata, ma pochissimo nell'acido cloridrico concentrato; si decompone verso 255-260°.

Cloroplatinato di fenilenguanilurea $(C_8N_4OH_6)_2PtCl_6$. — Si ottiene sciogliendo la base in acqua con acido cloridrico diluito e aggiungendo il cloruro di platino: precipita subito in aghi sottili aranciati che si raccolgono e si lavano coll'acqua eppoi coll'alcool.

Gr. 0,2178 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,056 di platino.

Gr. 0.1048 di sostanza dettero gr. 0,0269 di platino.

Calcolato °/₀: Pt = 25.61.

Trovato °/₀: Pt = 25,71 — 25,67.

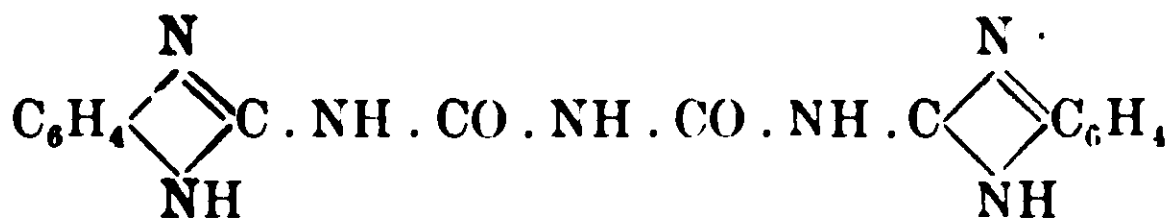
Picrato di fenilenguanilurea $C_8N_4OH_8 , C_6H_3N_3O_7$. — Si ottiene trattando la soluzione alcoolica della base coll'acido picrico e si purifica per cristallizzazione dall'alcool in cui è poco solubile.

Gr. 0,612 di sostanza dettero 12,6 cc. di azoto a 17° e 755 mm.

Calcolato °/₀: N = 24.19.

Trovato °/₀: N = 24,06.

Difenilenguanilbiureto.

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.NH.CO.NH.CO.NH.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_4$$

Si ottiene per riscaldamento della fenilenguanilurea a 180-200° per circa mezz'ora. La trasformazione avviene per perdita di ammoniaca, senza che la sostanza fonda e soltanto si nota che i cristalli, prima lucenti, diventano opachi. È insolubile nell'acqua e nell'alcool e quindi si purifica lavandola ripetutamente con acqua bollente. Non si salifica cogli acidi e soltanto bollita con acqua acidulata con acido cloridrico si scioglie un poco e per raffreddamento si ha in aghi tenuissimi.

Gr. 0,1042 di sostanza dettero 25,6 cc. di azoto a 13°,2 e 750 mm.

Gr. 0,7016 di sostanza dettero gr. 0,1502 di anidride carbonica e gr. 0,0246 di acqua.

Calcolato °/₀ N = 29,25 ; C = 57.31 ; H = 3,88.

Trovato °/₀ N = 29,14 ; C = 57,21 ; H = 3.81.

o-Fenilenguanidina.

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.NH_2$$

La fenilenguanilurea bollita per diverse ore con acido cloridrico elimina ammoniaca ed acido carbonico, per trasformarsi in fenilen-

guanidina: praticamente torna più comodo partire dalla fenilenciananguanidina.

Gr. 10 di sostanza si mettono in un pallone con 100 cc. di acqua e 50 cc. di acido cloridrico concentrato e si scalda all'ebullizione per 8-10 ore e cioè finchè il cloridrato formatosi non si sia tutto sciolto e allora si versa la soluzione in una capsula e si tira a secco a bagno-maria. Il residuo, trattato con alcool caldo, lascia indisciolto il cloruro ammonico formatosi, mentre il cloridrato di fenilenguanidina passa in soluzione. Si evapora il solvente, si scioglie il residuo in poca acqua e vi si aggiunge una soluzione satura di carbonato sodico e così precipita il carbonato della base, che è meno solubile della base libera. Si raccoglie alla pompa, si lava con acqua fredda e quindi si scioglie in acqua bollente. Siccome verso 100° il carbonato si decompone, per raffreddamento cristallizza la base che si purifica, cristallizzandola ancora dall'acqua con il carbone animale e si ha in lamelle bianche e lucenti fs. a 224°. Si può ottenere anche direttamente dalla fenilendicianguanidina così:

Gr. 10 di sostanza si mettono in pallone con 100 di acqua e 100 cc. di acido cloridrico concentrato e si fa bollire per circa 20 ore e cioè finchè tutta la sostanza sia sciolta e quindi si opera come sopra.

Gr. 0,268 di sostanza dettero gr. 0,6202 di anidride carbonica e gr. 0,134 di acqua.

Gr. 0,1253 di sostanza dettero 34,2 cc. di azoto a 22° e 758 mm.

Calcolato %: C = 63,15 ; H = 5,26 ; N = 31,58.

Trovato %: C = 63,11 ; H = 5,55 ; N = 31,46.

La nostra sostanza fu identificata colla fenilenguanidina che preparammo dall'*o*-fenilenilendiammina e bromuro di cianogeno secondo le indicazioni di Pierron (¹). Al cloridrato e al solfato già descritti e che sono sali poco caratteristici perchè molto solubili, noi ne aggiungiamo altri che servono bene a riconoscere questa base.

Carbonato di fenilenguanidina $(C_7H_7N_3)_2CO_3H_2$. — Si forma per doppia decomposizione del cloridrato e carbonato sodico in soluzione concentrata; oppure facendo gorgogliare l'anidride carbonica in una soluzione satura della base, ma in questo caso la deposizione non è

(¹) Ann. de chimie et Phys., Serie VIII, T. 15, 190.

così copiosa perchè la differenza di solubilità non è molta. Precipita come polvere cristallina bianca e scaldata coll'acqua svolge anidride carbonica prima di arrivare a 100° e dopo cristallizza la base. Anche scaldata a secco perde acqua e anidride carbonica e quindi il suo punto di fusione è quello della base.

Gr. 0,938 di sostantanza seccata all'aria scaldata a 100° persero di peso gr. 0,1696.

Calcolato $^0/_0$: $CO^2 + H^2O = 18,90$.

Trovato $^0/_0$: » » 18,08.

Nitrato di fenilenguanidina. $C_7H_7N_3,NO_3H$. — Si prepara o direttamente dalla base e acido nitrico, oppure per doppia decomposizione dal cloridrato e nitrato potassico. Cristallizza dall'acqua in aghi lucenti bianchi poco solubili a freddo e molto a caldo. Non fonde ma a 225° si decompone con esplosione lasciando nel tubettino un residuo nero, però con riscaldamento lento questo punto di decomposizione si abbassa.

Gr. 0,0912 di sostanza dettero 22,8 cc. di azoto a 27° e 751 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 28,57.

Trovato $^0/_0$: N = 28,10.

Acetato di fenilenguanidina $C_7H_7N_3$, $C_2H_4O_2$. — Si ebbe sciogliendo la base nell'acido acetico diluito e concentrando si depose a freddo in cristalli grossetti trasparenti che fondono a 218°. È discretamente solubile nell'acqua e la soluzione reagisce leggermente alcalina al tornasole.

Gr. 0,1565 di sostanza dettero 28,9 cc. di azoto a 22° e 753 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 21,75.

Trovato $^0/_0$: N = 21,12.

Picrato di fenilenguanidina $C_7H_7N_3$, $C_6H_3N_3O_7$. Si precipita dalla soluzione della base o di un sale con acido picrico. Cristallizza dall'acqua, in cui è poco solubile, in minuti aghi lucenti, sottili che fondono decomponendosi verso 270°.

Gr. 0,1603 di sostanza dettero 32 cc. di azoto e 758 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 23,20.

Trovato $^0/_0$: N = 23,34.

Cloroplatinato di fenilenguanidina $(C_7H_7N_3)_2PtCl_6$, $^1/_2H_2O$. Si prepara sciogliendo la base in poco acido cloridrico diluito e quindi aggiungendo il cloruro di platino, si depone in minuti cristalli che si rammolliscono verso 225° eppoi fondono decomponendosi.

Gr. 0,781 di cloroplatinato seccato all'aria persero a 100° gr. 0,011 di acqua e il colore da giallo arancio passò al giallo chiaro.

Gr. 0,495 di cloroplatinato nelle stesse condizioni persero gr. 0,006 di acqua.

Calcolato $^0/_0$: = H_2O 1,32.

Trovato » » 1,40-1,21.

Gr. 0,486 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,1393 di platino.

Gr. 0,5592 » » » gr. 0,1598 » »

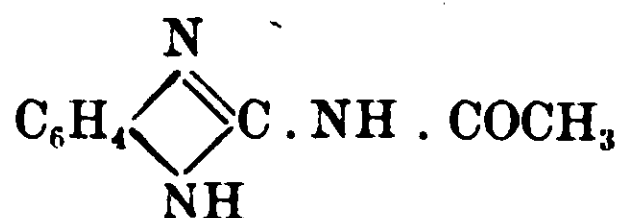
Gr. 0,1914 di sostanza dettero 20,6 cc. di azoto a 21,5 e 758 mm.

Calcolato $^0/_0$: Pt = 28,75; N = 12,49.

Trovato $^0/_0$: Pt = 28,67 - 28,57; N = 12,46.

La fenilenguanidina, contrariamente a quanto accenna Pierron, non è egualmente solubile negli alcali come nell'acqua, ma si scioglie invece molto meglio nella potassa. Anzi, quando si vuole ottenere la base dal cloridrato non è bene adoprare la potassa, perchè il precipitato si scioglie in un'eccesso di reattivo; ciò non avviene coll'ammoniaca e tanto meno coi carbonati alcalini, formando con questi il carbonato della base. La base libera si può riconoscere facilmente alla reazione alcalina che la sua soluzione dà alle carte di tornasole e ad una intensa colorazione azzurra che dà cogli ipobromiti e cogli ipocloriti, colorazione che poi passa a verdastro e quindi al giallo bruno.

Acetilfenilenguanidina.

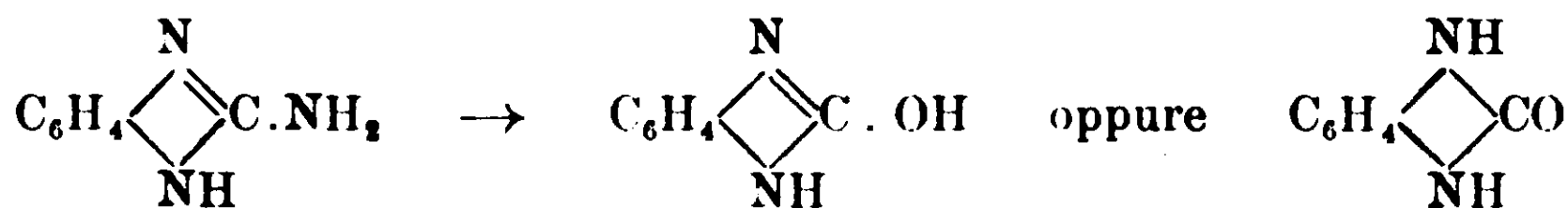
$$C_6H_4\langle {N \atop NH} \rangle C . NH . COCH_3$$

Una parte della base con 5 parti di anidride acetica si sciolgono presto a caldo e subito si depone il nuòvo prodotto in aghi bianchi finissimi che si purifica dall'alcool in cui è poco solubile.

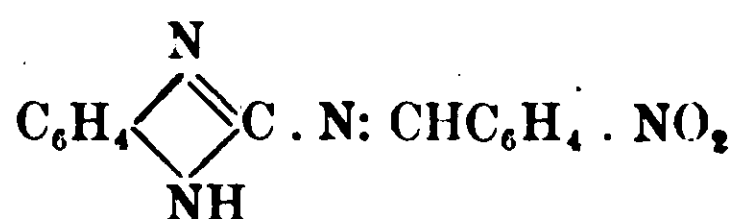
Fonde decomponendosi a 314-315° e prima imbrunisce; gr. 0,1254 di sostanza dette 25,6 cc. di azoto a 20°,2 e 760 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 24,00.

Trovato $^0/_0$: N = 23,69.

La benzoilfenilenguanidina fs. a 236°, che già aveva ottenuto Pierron, fu pure ottenuta colla nostra fenilenguanidina; da quest'ultima, inoltre, coll'acido nitroso passammo alla fenilenurea:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\rangle C.NH_2 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\rangle C.OH \quad \text{oppure} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$$

m-Nitrobenzilidenfenilenguanidina.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\rangle C.N{:}\,CHC_6H_4.NO_2$$

Gr. 1 di fenilenguanidina e gr. 1,1 di *m*-nitrobenzaldeide furono sciolti a caldo in 5 cc. di alcool e coll'aggiunta di un goccia di piperidina dettero lentamente una sostanza gialla cristallina, che raccolta e lavata coll'alcool fu poi cristallizzata da questo solvente, in cui è poco solubile. Si ebbe così in minuti aghi gialli fs. a 170° insolubili a freddo negli acidi e negli alcali.

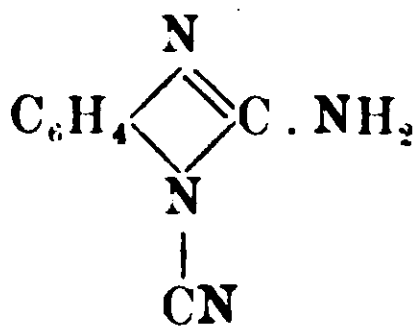
Gr. 0,1032 di sostanza dettero 18,4 cc. di azoto a 14° e 748 mm.

Calcolato %: N = 21,05.

Trovato %: N = 20,86.

Anche l'aldeide benzoica nelle stesse condizioni forma un prodotto di condensazione giallo, che però è molto solubile nell'alcool e precipita come olio aggiungendo acqua eppoi solidifica lentamente.

o-Fenilen-α-cianguanidina.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C.NH_2 \qquad (N-CN)$$

Gr. 5 di fenilenguanidina e gr. 4 di bromuro di cianogeno (quantità circa equimolecolari) furono sciolti in 60 cc. di alcool e a freddo,

dopo qualche tempo, si depositarono dei cristalli aghiformi lunghi, leggermente gialli, che si raccolsero la mattina dopo ed erano gr. 2,4. Nel liquido si trova l'eccesso di bromuro di cianogeno e del bromidrato di fenilenguanidina. Effettivamente la reazione avviene fra due molecole di base per una bromuro di cianogeno, ma impiegando un eccesso di questo la reazione è più rapida e il rendimento è migliore. Il prodotto è poco solubile nell'acqua e nell'alcool e sciogliendone piccole quantità si ottiene in aghi lunghi incolori; se però la quantità non è piccola, l'ebullizione prolungata che occorre per sciogliere, altera il prodotto e precipita una sostanza giallastra, insolubile, amorfa che non fu studiata.

Gr. 0.2020 di sostanza dettero gr. 0,451 di anidride carbonica e gr. 0,0744 di acqua.

Gr. 0,124 di sostanza dettero 37,6 cc. di azoto a 16° e 749 mm.

Calcolato %: C = 60,76; H = 3,79; N = 35,44.

Trovato %: C = 60,89; H = 4,12; N = 35,31.

Non ha un punto di fusione; se è tenuta in un ambiente umido si decompone rapidamente a 173-175°, ma se è stata in un essiccatore, verso quella temperatura comincia a modificarsi e va decomponendosi lentamente coll'inalzarsi della medesima.

Si scioglie a freddo nell'acido cloridrico diluito e precipita coll'ammoniaca. Colla potassa si scioglie facilmente a leggero calore e lentamente a freddo per dare subito la fenilenguanidina, svolgendo ammoniaca e anidride carbonica che rimane nella potassa. Bollita a lungo coll'acqua dà, come si è detto, quel prodotto amorfo giallino. insolubile, ma tirando a secco e riprendendo con acqua si trova anche della fenilenguanidina, ciò che vuol dire che pure in queste condizioni si stacca il gruppo cianogeno nella posizione α. Ricordiamo che l'isomero β ha funzione acide ed è resistentissimo all'azione della potassa.

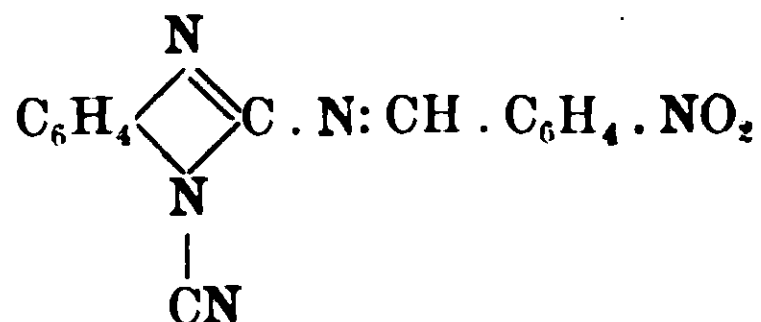
Cloroplatinato di fenilen-α-cianguanidina $(C_8H_6N_4)_2PtCl_6$. — Gr. 0,2 di sostanza si sciolsero a freddo in poca acqua acidulata con acido cloridrico e per aggiunta di cloruro di platino si ebbe il cloroplatinato in aghi piccoli gialli, che si raccolsero e si lavarono coll'alcool e seccati erano gr. 0,5; gr. 0,2211 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,0585 di platino.

Calcolato %: Pt = 26,86.

Trovato $^0/_0$; Pt = 26,91.

Scaldato a 100° imbrunisce e bollito coll'acqua si altera.

m-Nitrobenziliden-o-fenilen-α-cianguanidina.

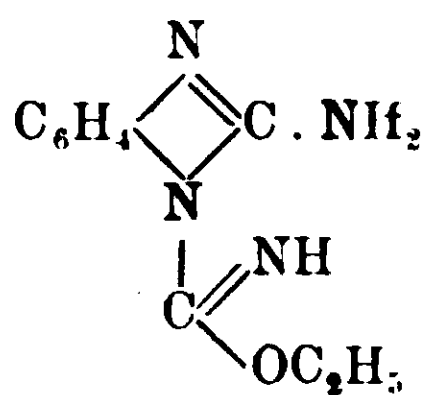
$$C_6H_4\langle N \rangle C . N:CH . C_6H_4 . NO_2 \quad (N\text{—}CN)$$

Gr. 0,3 di fenilen-α-cianguanidina e gr. 0,3 di *m*-nitrobenzaldeide furono sciolti a leggero calore in 15 cc. di alcool e coll'aggiunta di una goccia di piperidina si depose lentamente il prodotto di condensazione come polvere gialla, che raccolta, lavata con alcool e seccata all'aria al microscopio appariva formata di piccolissimi cristalli. Se ne ebbero gr. 0,38. È pochissimo solubile anche nell'alcool caldo e non ha un punto di fusione, ma si decompone verso 285-290°.

Gr. 0,1079 di sostanza dettero 22 cc. di azoto a 15° e 748 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 24,05.

Trovato $^0/_0$: N = 23,77.

o-Fenilen-α-ossietilcarboimido-guanidina.

$$C_6H_4\langle N \rangle C . NH_2 \quad (N\text{—}C{\langle}^{NH}_{OC_2H_5})$$

Si può ottenere dal liquido alcoolico della preparazione della fenilen-α-cianguanidina, fatta nelle proporzioni indicate, giacchè, dopo separato questo prodotto, rimane nel liquido l'eccesso di bromuro di cianogeno e la metà della fenilenguanidina impiegata trasformata in bromidrato. A questo liquido aggiungendo una soluzione di potassa nell'alcool, fino a scomparsa dell'odore del bromuro di ciano-

geno, precipita il nuovo prodotto e il liquido si colora in bruno. Anche colla potassa acquosa si ha lo stesso prodotto, ma in minor quantità e con una colorazione intensa prima azzurra eppoi bruna. Direttamente si prepara nel seguente modo: gr. 1,33 di fenilenguanidina (1 mol.) si sciolgono in 5 cc. di alcool a cui si aggiungono gr. 0,23 di sodio (1 at.), sciolto in 5 cc. di alcool, e quindi lentamente e raffreddando, gr. 1,06 (1 mol.) di bromuro di cianogeno sciolto in 5 cc. di alcool. Il liquido diventà bruno e si ha deposizione immediata di sostanza cristallizzata, altra ne precipita per aggiunta di acqua e in tutto se ne ricava gr. 1,1. Il prodotto è un po' colorato in bruno, ma si purifica cristallizzandolo dall'alcool col carbone animale e si ha in aghetti incolori fs. a 155°.

Gr. 0,234 di sostanza dettero 0,502 di anidride carbonica e gr. 0,1186 di acqua.

Gr. 0,122 di sostanza dettero 27,2 cc. di azoto a 8° e 762 mm.

Gr. 0,1011 di sostanza dettero 23,6 cc. di azoto a 9°,2 e 739 mm.

Calcolato %: C = 58,82; H = 5,88; N = 27,45.

Trovato %: C = 58.50; H = 5,67; N = 27,15 - 27,44.

Questa sostanza si scioglie nell'acido cloridrico diluito a freddo e precipita coll'ammoniaca; bollita colla potassa e ricadere eppoi distillando ci dette alcool ed ammoniaca e il liquido rimasto, saturato con acido acetico, ci dette l'acetato di fenilenguanidina riconoscibile al suo punto di fusione 218°.

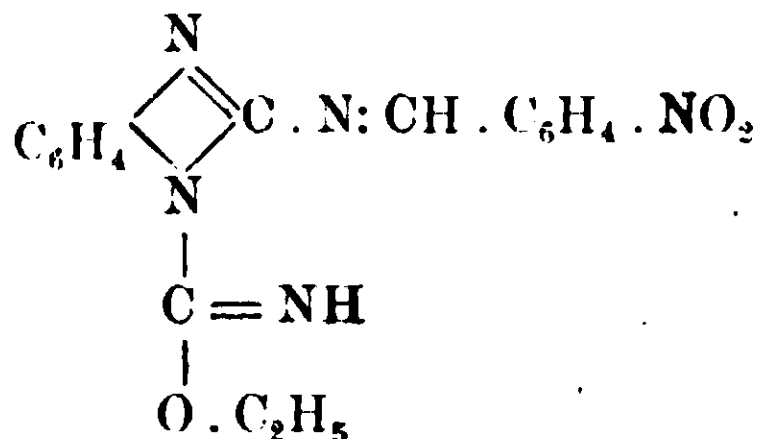
Cloroplatinato di fenilen-ossietilcarbimido-guanidina $(C_{10}H_{12}N_4O)_2 PtCl_6$. = Precipita come polvere gialla costituita da cristalli microscopici, per aggiunta di cloruro di platino a una soluzione cloridrica della sostanza. Cristallizzato dall'acqua, in cui è poco solubile, si ebbe in losanghe giallo chiare che fondono decomponendosi a 222°-224° e imbrunendo.

Gr. 0,2006 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,0481 di platino - gr. 0,2024 di sostanza dettero gr. 0,048 di platino.

Calcolato %: Pt = 23,84.

Trovato %: Pt = 23,97-23,71.

m-Nitrobenziliden-o-fenilen-α-ossietilcarbimidoguanidina.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N\\ \\N\end{matrix}\rangle C . N:CH . C_6H_4 . NO_2$$
$$\begin{matrix} | \\ C = NH \\ | \\ O . C_2H_5 \end{matrix}$$

Gr. 0,4 di fenilenossietilcarbimidoguanidina furono sciolti a caldo in 10 cc. di alcool con gr. 0,3 di *m*-nitrobenzaldeide e due gocce di piperidina e lasciando raffreddare si ottenne il prodotto di condensazione in aghetti sottili, lunghi, giallo chiaro che riempirono tutto il liquido. Si sciolgono facilmente nell'alcool, deponendosi sempre in aghi sottilissimi che formano un feltro; dall'acqua, in cui sono pochissimo solubili si hanno piccoli ciuffetti di aggregati cristallini leggeri. In acido cloridrico diluito e freddo si sciolgono e riprecipitano cogli alcali; fondono decomponendosi a 205-206°.

Gr. 0,0698 di sostanza secca dettero 12,5 cc. di azoto a 18° e 761 mm.

Calcolato %: N = 20,77.

Trovato %: N = 21,03.

Fenilendicianguanidina dalla Fenilen-β-cianguanidina.

La fenilendicianguanidina, che, come fu descritto, si ottiene dal bromuro di cianogeno e l'α-cianfenilidrazide, si può ottenere anche per cianurazione del suo primo prodotto di idrolisi, non direttamente, ma in presenza di potassa.

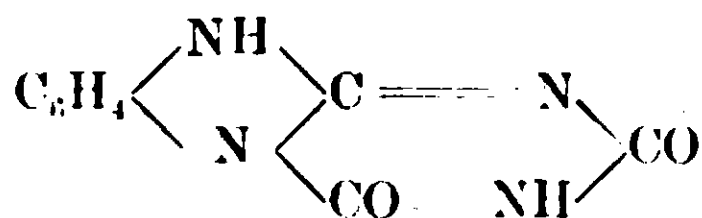
Gr. 1 di fenilen-β-cianguanidina si sospese in 20 cc. di acqua, si sciolse per mezzo di 4 cc. di soluzione di potassa al 20 % e quindi si aggiunse una soluzione di gr. 1 di bromuro di cianogeno sciolto in 20 cc. acqua. Dopo poco si formò un precipitato polverulento che andò aumentando; il giorno dopo il liquido era neutro alle carte ed aveva ancora un forte odore di bromuro di cianogeno: si aggiunse

ancora 1 cc. di soluzione di potassa e si lasciò tutto in riposo per un'altra giornata. Il liquido assunse allora un leggero odore di bromuro di cianogeno e divenne leggermente alcalino: il precipitato raccolto pesava gr. 0,24 e si constatò che era quasi esclusivamente formato da fenilencianguanidina inalterata. Dal liquido filtrato, per aggiunta di acido cloridrico, si ebbero gr. 0,5 di un precipitato bianco costituito quasi esclusivamente da fenilendicianguanidina, che si purificò prima lavandola con acqua calda eppoi sciogliendola in ammoniaca e precipitandola subito coll'acido acetico e fu identificata col prodotto di addizione che dà a caldo coll'ammoniaca e per le altre sue proprietà.

Facendo la reazione in alcool e con alcolato sodico si ha pure un po' di prodotto, ma in minor quantità.

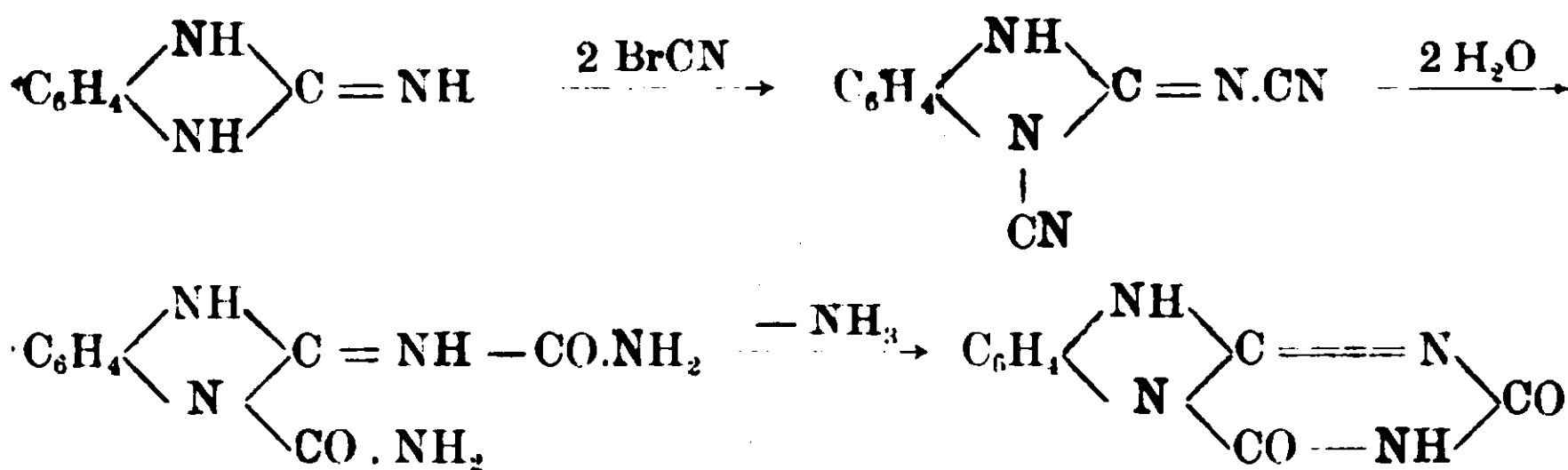
La sintesi partendo dalla *o*-fenilendiamina non ci fu possibile ottenerla perchè, arrivati per prima cianurazione alla fenilenguanidina, cianurando ancora si passa soltanto alla fenilen-α-cianfenilidrazide e questa non si cianura ulteriormente, sia direttamente che in presenza di potassa.

Pierron (l. c.) ha trovato che facendo agire la *o*-fenilendiamina (1 mol.) col bromuro di cianogeno (3 mol.) e bicarbonato di sodio (3 mol.) si ottiene insieme a poca fenilenguanidina (circa 25-30 % della base adoperata) un altro prodotto amorfo polverulento giallastro nella proporzione del 120-140 % della fenilendiamina usata, che chiamò *imidodicarbonil-fenilenguanidina* e a cui crede che possa spettare la seguente formula:

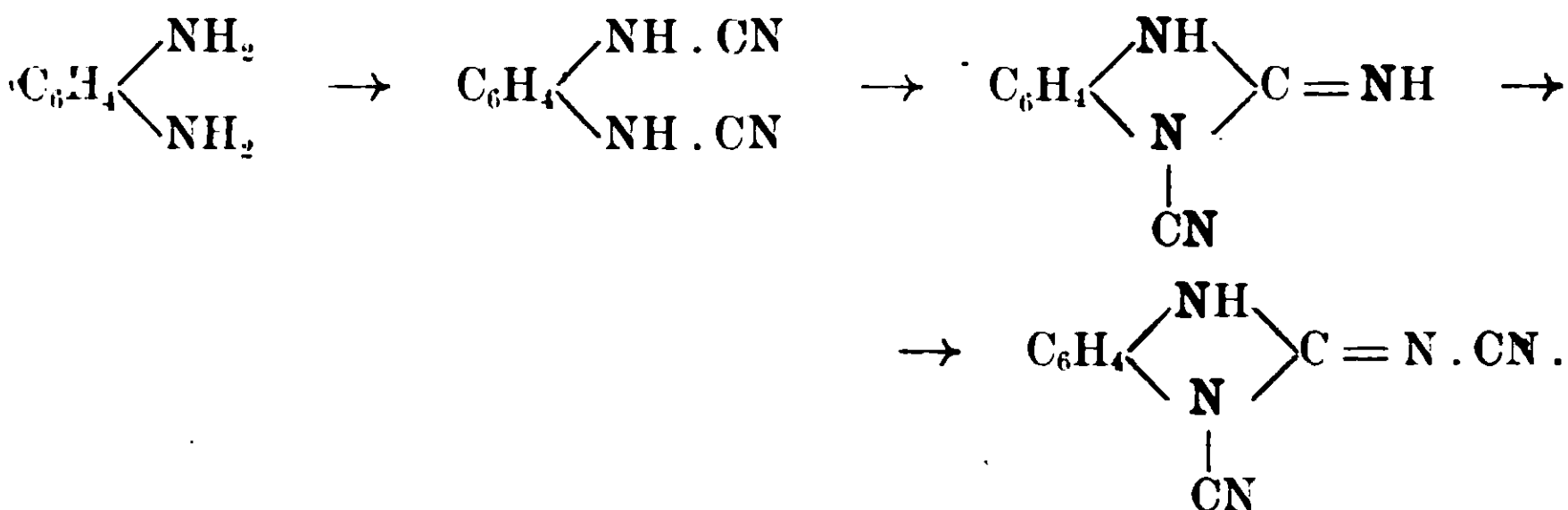
$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}NH\\ N\end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{c}\\ CO\end{array}\right. \!\!=\!\!=\!\! N\left\rangle\begin{array}{c}\\ \\ NH\end{array}\right. CO$$

Alla stessa sostanza arrivò colla fenilenguanidina (1 mol) e bromuro di cianogéno (2 mol.) e bicarbonato sodico (2 mol.) e anche per riscaldamento della fenilenguanidina e biurete. Egli dice che questa sostanza può formarsi secondo due meccanismi distinti: nell'uno la *o*-fenilenguanidina passerebbe prima in fenilenguanidina e questa darebbe, per ulteriore azione del bromuro di cianogeno, un derivato dicianurato che, per una idratazione seguita da perdita

intramolecolare di ammoniaca, passerebbe allo stato ciclico, secondo questo schema [1].

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C=NH \xrightarrow{2\,BrCN} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\\|\\CN\end{matrix}\right\rangle C=N.CN \xrightarrow{2\,H_2O}$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle \begin{matrix}C=NH-CO.NH_2\\ \\ CO.NH_2\end{matrix} \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle \begin{matrix}C=\!=\!=N\\ \\ CO-NH\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; \rangle CO$$

Ora, quel prodotto bicianurato della fenilenguanidina, qui scritto secondo la formula simmetrica, è proprio quello da noi ottenuto partendo dalla fenilidrazina e quindi escludiamo che possa essere un termine di passaggio per la sostanza di Pierron, sia perchè esso in presenza di carbonato o di bicarbonato sodico non subisce quella trasformazione sia perchè se si fosse formato dalla *o*-fenilendiammina non ci sarebbe sfuggito. Per le stesse ragioni è da escludere il secondo schema che ha come termini di passaggio una fenilencianguanidina e il solito derivato bicianurato che poi subirebbe le trasformazioni indicate nel primo schema:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CN\\NH.CN\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\\|\\CN\end{matrix}\right\rangle C=NH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\\|\\CN\end{matrix}\right\rangle C=N.CN.$$

Colla conoscenza dei composti descritti in questo lavoro sarà ora più facile interpretare quella reazione di cui forse riprenderemo in seguito lo studio.

Genova. — Istituto di chimica generale della R. Università.
Firenze. — Istituto di chimica farmaceutica R. Istituto Superiore, novembre 1918.

(1) Ann. de Chimie. et Phys. serie 8, T. 15, pag. 196.

Determinazione quantitativa dell'acetone nelle polveri infumi.

Nota di A. PIERONI.

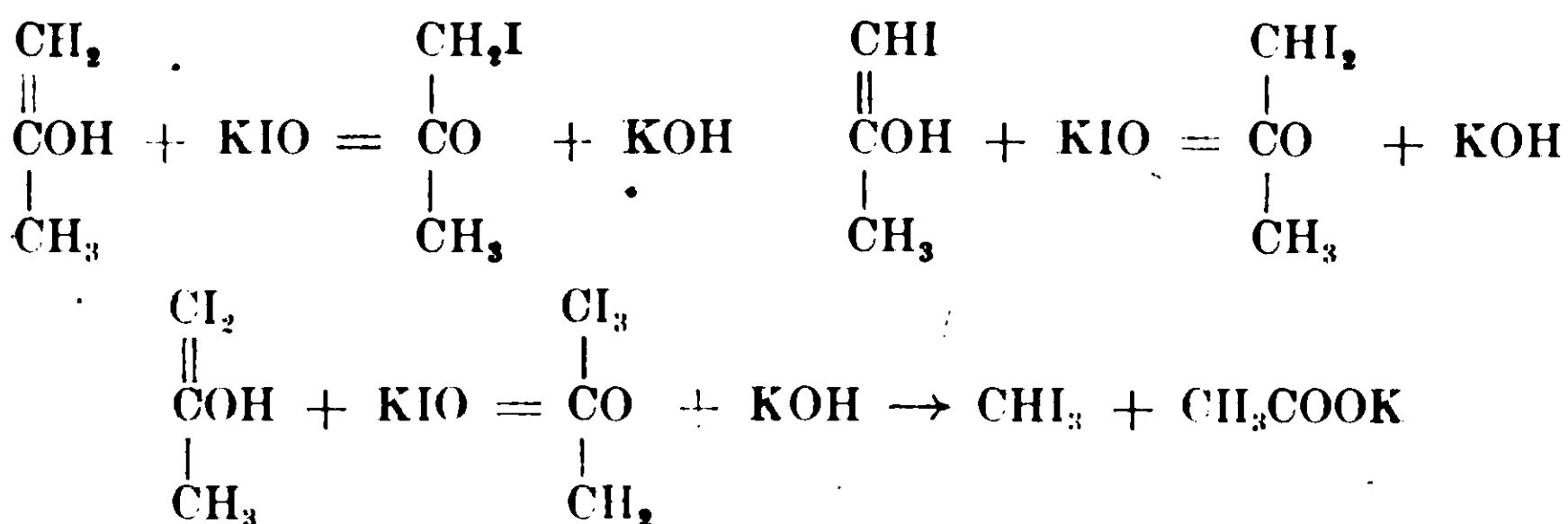
I metodi ora seguiti per la determinazione dell'acetone in un liquido qualunque conducono a risultati poco concordanti; le cause di errore vanno ricercate nella difficoltà che presenta l'acetone a trasformarsi quantitativamente in iodoformio, nella facilità con cui quest'ultimo viene attaccato dall'alcali eccedente, nella perdita in jodo per effetto di reazioni secondarie, nella volatilità dell'jodoformio stesso. Queste cause di errore poi aumentano quanto si voglia dosare l'acetone nel distillato che si ottiene da una polvere infume in corrente di vapore.

Se si aggiunge ad una soluzione di acetone, in una sola volta, lo jodo e la potassa anche se in quantità rispettivamente quattro ed otto volte superiori alle calcolate ed in concentrazioni doppio-normali, non tutto l'acetone presente dà jodoformio nè tutto l'jodoformio che, in un primo tempo, si forma, rimane inalterato. Nelle numerose determinazioni da me fatte, aggiungendo a 10 cc. di una soluzione di acetone al 0,6 %, cc. 20 di una soluzione doppio normale di potassa caustica, e cc. 10 di una soluzione di jodo pure doppio-normale, ottenni per l'acetone valori disparatissimi che oscillavano tra 0.4 e 0.5 per cento, nè mi fu possibile, pur variando le concentrazioni della potassa. dello jodo, dell'acetone, ottenere valori tanto vicini al calcolato da potere imputare gli errori a causa di esperienza. Dato il grande eccesso di reattivi impiegati ogni volta, dati i risultati che ottenni studiando l'azione dell'ipojodito sull'acetone [1] per i quali si dimostra che la quantità di jodoformio che si forma, in presenza di grande eccesso di acetone, è corrispondente alla quantità di ipojodito teoricamente calcolato da determinate quantità di potassa caustica e di jodo, si deve ammettere, che, operando nelle condizioni

(1) G. Ch., *42*, II. 543 (1912).

su accènnate, la velocità di formazione del jodoformio è di molto inferiore alla velocità di decomposizione dell'ipojodito; inoltre che l'jodoformio nascente, in presenza di un grande eccesso di alcali, reagisce per dare joduro e formiato di potassio. La reazione che si effettua tra l'acetone e l'ipojodito si svolge per gradi e si comporta come un processo di secondo ordine (1):

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array} + KIO = \begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + KOH \qquad \begin{array}{c} CHI \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array} + KIO = \begin{array}{c} CHI_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + KOH$$

$$\begin{array}{c} CI_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array} + KIO = \begin{array}{c} CI_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + KOH \rightarrow CHI_3 + CH_3COOK$$

Anche l'ipojodito reagisce con se stesso dando luogo ad un processo di secondo ordine (2) per cui, se si rappresentano con a e b le quantità di acetone e di ipojodito, sciolte nell'unità di volume, che nell'unità di tempo vengono trasformate completamente per dare jodoformio, e con V la velocità media di questa trasformazione, si avrà: $V = K' \, a \, b$.

D'altra parte, se con c si rappresenta la quantità di ipojodito sciolto nell'unità di volume, che nell'unità di tempo viene completamente trasformato in joduro e jodato di potassio, la velocità media V' di questa trasformazione sarà data da $V' = K'' \, c^2$

per cui $$\frac{V}{V'} = \frac{K'}{K''} \cdot \frac{ab}{c^2} \qquad \frac{K'}{K''} = K \quad \frac{V}{V'} = K \, \frac{ab}{c^2}$$

da ciò appare chiaro che volendo aumentare V in rapporto a V' (cioè la velocità di formazione del jodoformio in rapporto a quella di trasformazione dell'ipojodito) si deve aumentare a o b oppure diminuire c. E poichè nel caso in qnistione la concentrazione a dell'acetone è fissa e non è opportuno consumare un eccesso di jodo, conviene diminuire c, cioè la concentrazione dell'ipojodito nell'unità

(1) G. Ch., *42*, II, 534 (1912); *43*, II. 620 (1913).
(2) Z. Phys. Ch., *16*, (303-314).

di volume. Cosicchè, volendo trasformare dell'acetone quantitativamente in jodoformio, si deve impiegare o un grande eccesso di ipojodito o fare reagire con l'acetone nell'unità di tempo e di volume piccolissime quantità di ipojodito stesso per evitare nel miglior modo possibile che la massima parte vada perduta nella formazione di joduro e di jodato.

Tutto ciò trova conferma nella pratica sperimentale; i risultati di queste ricerche, fatte su 10 cc. della soluzione a percentuali senate nell'ultima colonna, sono riassunti nella tabella seguente:

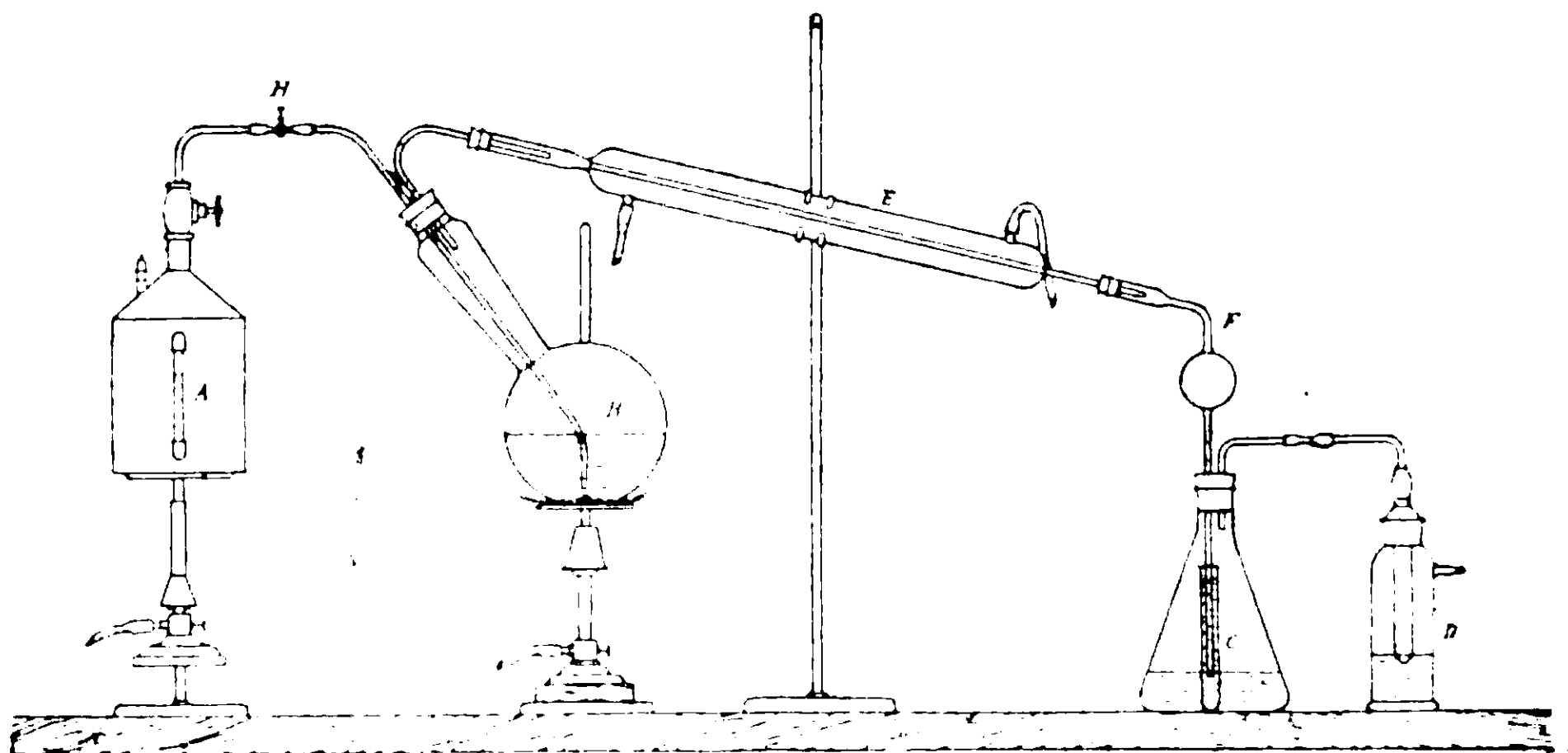
Numero della serie di determinazione	Numero dei cc. di KOH 2N impiegati	Numero di cc. di I 2N impiegati	Acetone trovato. Valori medii di due determinazioni	Acetone calcolato
I	8	8	0,059	0,06
II	7	6	0,059	»
III	7	6	0,02	0,02
IV	8	6	0,019	»
V	3	3	0,02	»

Queste determinazioni vennero eseguite sia direttamente sulla soluzione di acetone, sia sul distillato ottenuto sottoponendo a distillazione in corrente di vapore una certa quantità di balistite e acido solforico con 10 cc. della soluzione titolata di acetone; le soluzioni di potassa e di jodo contenute in burette vennero fatte sgocciolare contemporaneamente nella soluzione di acetone in modo che di ciascuna cadessero dalle 10 alle 20 gocce al minuto. L'jodoformio formatosi venne dosato come descritto più avanti. Così precisate le condizioni più opportune per effettuare la trasformazione completa dell'acetone in jodoformio, mi riusci facile stabilire un *Metodo per la determinazione dell'acetone nelle polveri infumi.*

Le polveri senza fumo contengono una percentuale di acetone che varia da 3 a 0,25 circa Quando si abbia ad operare con liquidi diluiti, si pesano al cg. circa gr. 35-50 di polvere ridotta in pezzi, si macinano in apparecchio speciale mantenendo bagnata la polvere

con un filo d'acqua distillata per evitare l'evaporazione del solvente; la massa che esce macinata con l'acqua si raccoglie in un grande bicchiere o direttamente mediante un imbuto in un pallone a distillazione in corrente di vapore della capacità di due litri circa. Generalmente, comprese anche le acque di lavaggio per la macina, si impiegano, per gr. 50 di polvere, cc. 400 di acqua; il tutto viene sottoposto a distillazione in corrente di vapore usando l'apparecchio rappresentato dalla figura.

Al liquido che devesi distillare è bene aggiungere 100 cc. di acido solforico diluito 1 : 1 per evitare che il distillato passi emul-

sionato. L'acido solforico come risulta nelle prove riferite nella tabella precedente non disurba in alcun modo la determinazione, che è invece disturbata dalla presenza di potassa in cui la polvere. anche se non macinata, si scioglie completamente, ma per distillazione dà prodotti di idrolisi capaci di generare jodoformio. Nella figura, A rappresenta il generatore di vapore; B il pallone; E il refrigerante; C la bevuta dove si raccoglie il distillato; F il tubo adduttore che pesca in una provetta ripiena d'acqua; D una comune boccia di lavaggio che serve a trattenere quelle tracce di acetone che possono eventualmente sfuggire da C. Quando il vapore esce da A ed incomincia ad agitare la massa contenuta in B, si accende la lampada sotto il pallone e si scalda fino a vivace ebollizione regolando l'entrata del vapore con la pinza H.

Raccolti circa cc. 250-300 di distillato, poco più della metà del liquido primitivo contenuto in B, si stacca il tubo adduttore F, si raccoglie in una provetta un po' di distillato e su questa si fa la ricerca dell'acetone con potassa e jodo, ricerca che riesce sempre negativa se l'operazione è stata condotta con le dovute norme. Nel caso contrario, si riattacca e si continua a distillare sino a che la prova riesce negativa. Cessata la distillazione i liquidi contenuti nel tubo d'assaggio, nella bevuta e nelle boccie di lavaggio, e le acque di lavatura dei rispettivi recipienti e del tubo F si riuniscono in un pallone graduato da cc. 500 portando a segno con acqua distillata. Si agita per rendere uniforme la soluzione e si procede, su una parte aliquota di essa, alla determinazione dell'acetone. A tale scopo si pipettano esattamente cc. 100 della soluzione in un cilindro a tappo smerigliato di circa 300 cc.; da due burette e nello stesso tempo, si fanno sgocciolare in essi la soluzione di potassa contenente gr. 112 di KOH in un litro e l'altra di jodo, contenente gr. 257 di I e 330 di KI in un litro. Le due soluzioni debbono sgocciolare contemporaneamente entro il cilindro e le goccie cadere possibilmente in numero di venti circa al minuto, mentre il cilindro dev'essere continuamente agitato. Di tempo in tempo ci si arresta, si attende che l'jodoformio formato si depositi, che il liquido giallo sovrastante diventi limpido e si aggiunge sempre allo stesso modo potassa e jodo senza agitare. Se il liquido non intorbida si deve ritenere che la trasformazione dell'acetone è stata completa. Si lascia in riposo qualche minuto il tutto, poi si aggiunge un eccesso di cloruro di sodio, tanto che ne rimanga indisciolto una decina di grammi. Al liquido così saturato si aggiunge cc. 50 di etere, conservato su sodio, si agita energicamente per tre o quattro volte tenendo ben chiuso il cilindro. Appena i due strati sono completamente e nettamente separati, si pipettano 25 cc. della soluzione eterea di jodoformio e si versano in 25 cc. di una soluzione alcoolica di potassa caustica satura (il numero dei cc. di potassa alcoolica che si devono adoperare varia col numero dei cc. di jodo che si sono impiegati nella reazione con l'acetone; in generale per un cc. di jodo bastano due di potassa). Si diluisce con alcool sino ad ottenere una soluzione limpida. Si evapora a bagno-maria l'etere, si scalda all'ebollizione per 15 minuti, si distilla l'alcool, si diluisce con acqua, indi si raf-

fredda e si acidifica con acido nitrico diluito; l'joduro di potassio formatosi si titola col metodo di Volhard. Dal numero dei cc. di nitrato d'argento consumato si risale alla quantità di acetone per cento contenuto nella polvere esaminata, applicando la formula

$$\text{acetato} \ \% = \frac{2a}{b}$$

dove a è il numero di cc. di nitrato d'argento impiegato e b il peso della sostanza analizzata.

Con questo metodo furono eseguite determinazioni di acetone in diversi campioni di cordite di calibro differente e si ebbero i seguenti risultati.

CAMPIONE N. 1. — gr. 36,80 di polvere diedero un distillato di 500 cc. di cui 100 cc. consumarono:

	KOH 2N cc.	I 2N cc.	Ag NO_3 N/IO cc.	Acetone % trovato
Prova I)	9	7	13,50	0,37
Prova II)	11,5	10,5	13,00	0,36
Per gr. 45,02 si ebbe sopra 100 cc. dei 500 distillati:				
Prova I)	12	11	16,00	0,355
Prova II)	10	9	16.00	0,355
CAMPIONE N. 2. — Per gr. 38,51 si ebbe:				
	10,5	8	8,6	0.22
Per gr. 47,86 si ebbe:				
	12	11	10,1	0,21
CAMPIONE N. 3. — Per gr. 40,69 si ebbe:				
Prova I)	16	13,5	41,6	1,02
Prova II)	15	14	41,6	1,02
Per gr. 43,7:				
	19	16	44,2	1,01
CAMPIONE N. 4. — Per gr. 38,95 si ebbe:				
	12	10	24,8	0,63
Per gr. 38,55:				
	15	13,5	24,0	0,62

Sull'approssimazione del calcolo nelle analisi chimiche.

Nota di G. PANEBIANCO.

Avendo avuto occasione di scorrere un gran numero di analisi chimiche citate nei varii testi e in monografie, eseguite su minerali o roccie da autori i più diversi, non mi è mai occorso di leggere annotazioni riguardanti l'esattezza delle cifre esposte — indipendentemente, s'intende, dagli errori sperimentali — e in relazione alla approssimazione massima che ogni misura può avere.

Non avviene, per esempio, quasi mai che di un componente, il quale si trovi in quantità superiore al dieci p. cento, non si dia la percentuale in due intieri e due decimali: quattro cifre adunque. Ora i pesi atomici degli elementi hanno al più quattro e più spesso tre sole cifre esatte.

È quindi possibile constatare come non si avrebbe potuto ricavare più di due, in molti casi, od al più tre cifre esatte: quattro non mai.

Non sarà forse superfluo dimostrare ciò con qualche esempio; mostrare come si debba condurre il calcolo dell'errore ed infine (ciò che ha valor pratico non trascurabile) dedurre quale sia la minima quantità di sostanza da analizzare per avere il massimo di cifre esatte possibili nella percentuale del componente cercato.

I.

Sia da calcolare, per esempio, la percentuale di antimonio e di zolfo corrispondente ad una antimonite.

Si ha [1]:

$$Sb = 120,2 \quad ; \quad S = 32,07$$

[1] I pesi atomici e gli errori assoluti riportati nella tabella di pagina 37 sono quelli internazionali del 1911. V. *Physikalisch-chemische Tabellen.* Landolt, Börnstein e Roth. Berlino, 1912, pag. 1.

donde: $100 \frac{2\,Sb}{2\,Sb + 3\,S} = 100 \frac{240,4}{336,61} = 71,417 \ldots\ldots$ per l'antimonio

e: $100 \frac{3\,S}{2\,Sb + 3\,S} = 100 \frac{96,21}{336,61} = 28,582 \ldots$ per lo zolfo.

Se però si prende per il calcolo non il peso atomico dei due elementi suddetti (*considerato come numero astratto*) ma il valor *vero* del peso atomico — cioè il numero concreto di misura - *numero approssimato* — ; poichè

$$Sb = 120,2 \pm 0,3 \quad ; \quad S = 32,07 \pm 0,01$$

si ha un valor massimo:

$$100 \frac{2\,(120,2 + 0,3)}{2\,(120,2 - 0,3) + 3\,(32,07 - 0,01)} = 71,730 \ldots$$

e un valor minimo:

$$100 \frac{2\,(120,2 - 0,3)}{2\,(120,2 + 0,3) + 3\,(32,07 + 0,01)} = 71,106 \ldots ;$$

quindi ([1]) un errore assoluto che è la metà di:

$$71,730 \ldots - 71,106 \ldots = 0,62 \ldots$$

Analogamente si calcolerebbe per io zolfo l'errore assoluto di 0,06.

La percentuale di antimonio, quindi, che si è calcolata avanti in 71,417 . . . ha, *esatte,* soltanto le due prime cifre: 7 1 ; la percentuale dello zolfo ha invece, *esatte,* tre cifre: 2 8, 5.

***

Sia come altro esempio, da calcolare la percentuale di calce, di allumina e di silice in una anortite. Si avrebbe senza tener conto degli errori dei paesi atomici:

([1]) L'errore assoluto può essere anche calcolato con la formula data nella nota di pag. 201. Nel caso suddetto sarebbe:

$$100 \frac{2\,Sb\,(2 \times 0,3 + 3 \times 0,01) + (2\,Sb + 3\,S)\,(2 \times 0,3)}{(2\,Sb + 3\,S)^2 - (2 \times 0,3 + 3 \times 0,01)^2}$$

$$100\frac{Ca\,O}{Ca\,Al_2Si_2O_8} = 100\frac{56,09}{278,89} = 20,111\ldots$$

$$100\frac{Al_2\,O_3}{Ca\,Al_2\,Si_2O_8} = 100\frac{102,2}{278,89} = 36,645\ldots$$

$$100\frac{2\,Si\,O_2}{Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8} = 100\frac{120,6}{278,89} = 43,242\ldots$$

Vedremo poi il valore che si deve attribuire a queste cifre.

Se e è l'errore assoluto del numero approssimato N, si ha per l'errore relativo E:

$$E = \frac{e}{N} \quad ; \quad EN = e.$$

Tale errore relativo si esprime sotto forma frazionaria ponendo per denominatore il suo valore inverso e per numeratore l'unità; del denominatore, però, basta porre soltanto la prima cifra moltiplicata per la potenza di 10 il cui esponente è il numero che esprime l'ordine di grandezza della suddetta cifra [1]. Così, per es., essendo nel peso atomico dell'antimonio $e = 0,3$ si ha: $E < \frac{1}{4.10^2}$; per l'alluminio sarebbe $E < \frac{4}{2.10^2}$ ecc. ecc.

Conoscendo, adunque, la diseguaglianza: $\frac{1}{h.10^n}$ relativa ad un numero approssimato, la cui 1ª cifra significativa a sinistra è p, si saprà che questo ha esatte n cifre se h è uguale o minore della prima di tali cifre, a sinistra ($h \overline{<} p$; cifre esatte: n); ne ha esatte invece $n + 1$ nell'altro caso ($h > p$; cifre esatte: $n + 1$).

Vediamo, per esempio, l'antimonio nell'antimonite.

Per $\quad Sb = 120,2$ è $E_1 < \frac{1}{4.10^2}$;

per $Sb_2S_3 = 336.61$ è $E < \frac{2 \times 0,3 + 3 \times 0.1}{2\,Sb + 3\,S} = \frac{0,63}{336,61} < \frac{1}{5.10^2}$.

[1] *Théorie générale des approssimations numériques* par M. G. Vielle. Paris, 1854.

Quindi per

$$100\frac{2\,Sb}{2\,Sb+3\,S}\text{ è } E' < E_1 + E = \frac{1}{4.10^2}+\frac{1}{5.10^2}=\frac{9}{20}\frac{1}{10^2}<\frac{1}{2.10^2};$$

ora poichè è $100\frac{2\,Sb}{2\,Sb+3\,S} = 71.417\ldots$ ed è $2 < 7$ il numero esatto ha solo due cifre: 7 1. (Si comprende facilmente che l'errore relativo di 2 Sb è uguale a quello di Sb: infatti $\frac{2\times 0,3}{2\,Sb}=\frac{0,3}{Sb}$; ciò, si capisce, è generale qualunque sieno il coefficiente e il peso atomico).

Vediamo ancora lo zolfo nello stesso composto. Per:

$$100\frac{3\,S}{2\,Sb+3\,S}\text{ è } E'' < E_{11} + E = \frac{1}{3.10^3}+\frac{1}{5.10^2}=\frac{7}{30}\frac{1}{10^2}<\frac{1}{4.10^2}:$$

ora, poichè è $100\frac{3\,S}{2\,Sb+3\,S} = 28,582\ldots$ e si ha $4 > 2$, il numero esatto ha tre cifre: 2 8 , 5.

Vediamo ancora questo calcolo per i componenti anzidetti dell'anortite:

L'errore relativo di Ca O, poichè l'ossigeno non ha errore essendo il suo peso atomico unità di misura, è:

$$\frac{0,03}{Ca+O}=\frac{0,03}{56,09}<\frac{1}{1.10^3};$$

$$\text{per } Al_2\,O_3 \text{ è } \frac{2\times 0,1}{2\,Al+3\,O}=\frac{0,2}{102,2}<\frac{1}{5.10^2};$$

$$\text{per } Si\ O_2 \text{ è } \frac{0,1}{Si+2\,O}=\frac{0,1}{60,3}<\frac{1}{6,10^2};$$

$$\text{per } Ca\ Al_2\,Si_2\,O_8 \text{ è } \frac{0,03+2\times 0,1+2\times 0,1}{Ca+2\,Al+2\,Si+8\,O}=\frac{0,43}{278,89}<\frac{1}{6,10^2}.$$

Perciò l'errore di

$$100\frac{Ca\,O}{Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8}\text{ è } < \frac{1}{1.10^3}+\frac{1}{6.10^2}=\frac{8}{30}\frac{1}{10^2}<\frac{1}{3.10^2}$$

e poichè abbiamo trovato $100\frac{Ca\,O}{Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8} = 20,111\ldots$ ed è $3 < 4$ il valore ha tre cifre esatte: 2 0 , 1.

L'errore di

$$100\frac{Al_2\,O_3}{Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8}\text{ è } < \frac{1}{5.10^2}+\frac{1}{6.10^2}<\frac{1}{2.10^2},$$

e poichè abbiamo trovato $100 \frac{Al_2O_3}{CaAl_2Si_2O_8} = 36,645\ldots$ ed $2 < 3$ il valore ha due cifre esatte: 3 6.

L'errore di

$$100 \frac{2\,SiO_2}{CaAl_2Si_2O_8} \text{ è } < \frac{1}{6.10^2} + \frac{1}{6.10^2} < \frac{1}{3.10^2},$$

e poichè abbiamo trovato $100 \frac{2\,SiO_2}{CaAl_2Si_2O_8} = 43.242\ldots$ ed è $3 < 4$ il valore ha due cifre esatte: 4 3.

L'importanza di questo calcolo apparirà in seguito quando vorremo dedurre la quantità di sostanza che deve adoperarsi nell'analisi perchè l'errore di queste sia tale da permettere il massimo numero di cifre esatte della percentuale.

Nella tabella seguente sono dati i pesi atomici esatti (internazionali del 1911) insieme a quelli approssimati all'unità, ed ai corrispondenti errori assoluti e relativi.

Simboli	NOME	Peso atomico osatto	Errore assoluto	Peso atomico approssimato	Errore relativo $<\frac{1}{M}$
Ag	Argento . .	107,88	0,02	108,00	$M = 5.10^3$
Al	Alluminio .	27,1	0,1	27,0	2.10^2
Ar	Argo . . .	39,88	0,02	40,00	1.10^3
As	Arsenico. .	74,96	0,05	75,00	1.10^3
Au	Oro. . . .	197,2	0,1	197,0	1.10^3
B	Boro . . .	11,00	0,05	11,00	2.10^2
Ba	Bario . . .	137,37	0,03	137,00	4.10^3
Be	Berillio . .	9,10	0,05	9,00	1.10^2
Bi	Bismuto . .	208,0	0,1	208,0	2.10^3
Br	Bromo . .	79,92	0,02	80,00	3.10^3
C	Carbonio. .	12,000	0,005	12,000	2.10^3
Ca	Calcio. . .	40,09	0,03	40,00	1.10^3
Cd	Cadmio . .	112,40	0,03	112,00	3.10^3
Ce	Cerio . . .	140,25	0,1	140,0	1.10^3
Cl	Cloro . . .	35,46	0,01	35,00	3.10^3
Co	Cobalto . .	58,97	0,02	59,00	2.10^3
Cr	Cromo . .	52,00	0,05	52,00	1.10^3
Cs	Cesio . . .	132,81	0,05	133,00	2.10^3
Cu	Rame . . .	63,57	0.05	64,00	1.10^3
Dy	Disprosio .	162,5	0,2	162,0	8.10^2
Er	Erbio . . .	167,4	0,2	167,0	8.10^2
Eu	Europio . .	152,0	0,2	152,0	7.10^2
F	Fluoro . .	19,00	0,05	19,00	3.10^2
Fe	Ferro . . .	55,85	0,03	56,00	1.10^3
Ga	Gallio. . .	69,9	0,5	70,0	1.10^2
Gd	Gadolinio .	157,3	0,2	158,0	7.10^2
Ge	Germanio .	72,5	0,5	72,0	1.10^2

Simboli	NOME	Peso atomico esatto	Errore assoluto	Peso atomico approssimato	Errore relativo $< \frac{1}{M}$
H	Idrogeno. .	1,0080	0,0005	1,0000	$M = 2.10^3$
He	Elio . . .	3,99	0,01	4,00	3.10^2
Hg	Mercurio. .	200,0	0,4	200,0	5.10^2
In	Indio . . .	144,8	0,2	115,0	5.10^2
Ir	Iridio . . .	193,1	0,2	193,0	9.10^2
I	Iodio . . .	126,92	0,03	127,00	4.10^3
K	Potassio . .	39,10	0,01	39,00	3.10^3
Kr	Criptonio .	82,9	0,1	83,0	8.10^2
La	Lantanio. .	139,0	0,3	139,9	4.10^2
Li	Litio . . .	6,94	0,05	7,00	1.10^2
Lu	Lutezio . .	174,0	0,5	174,0	3.10^2
Mg	Magnesio .	24,32	0,03	24,00	8.10^2
Mn	Manganese .	54,93	0,05	55,00	1.10^3
Mo	Molibdeno .	96,0	0,1	96,0	9.10^2
N	Azoto . . .	14,010	0,005	14,000	2.10^3
Na	Sodio . . .	23,00	0,01	23,00	2.10^3
Nb	Niobio . .	93,5	0,2	93.0	4.10^2
Nd	Neodimio .	144,3	0,5	144,0	2.10^2
Ne	Neon . . .	20,20	0,02	20,20	1.10^3
Ni	Nichel. . .	58,68	0,02	59,00	2.10^3
O	Ossigeno. .	16,000	—	16	—
Os	Osmio. . .	190.9	0,4	191,0	4.10^2
P	Fosforo . .	31,04	0,1	31,0	3.10^2
Pb	Piombo . .	207,1	0.1	207,0	2.10^3
Pd	Palladio . .	106,7	0,1	107,0	1.10^3
Pr	Praseodimio	140,6	0,5	141,0	2.10^2
Pt	Platino . .	195,2	0,1	195,0	1.10^3

Simboli	NOME	Peso atomico esatto	Errore assoluto	Peso atomico approssimato	Errore relativo $< \frac{1}{M}$
Ra	Radio . . .	226,4	0,3	226,0	$M = 7.10^2$
Rb	Rubidio . .	85,45	0,05	85,00	1.10^3
Rh	Rodio . . .	102,90	0,05	103,00	2.10^3
Ru	Rutenio . .	101,7	0,1	102,0	1.10^3
S	Solfo . . .	32,07	0,01	32,00	3.10^3
Sb	Antimonio .	120,2	0,3	120,0	4.10^2
Sc	Scandio . .	44,1	0,2	44,0	2.10^2
Se	Selenio . .	79,2	0,1	79,0	7.10^2
Si	Silicio. . .	28,3	0,1	28,0	2.10^2
Sm	Samario . .	150,4	0,2	150,0	7.10^2
Sn	Stagno . .	119,0	0,5	119,0	2.10^2
Sr	Stronzio . .	87,63	0,03	88,00	2.10^3
Ta	Tantalio . .	181,0	1	181	1.10^2
Tb	Terbio . .	159,2	0,5	192,0	3.10^2
Te	Tellurio . .	127,5	0,2	127,0	6.10^2
Th	Torio . . .	232,4	0,5	232,0	4.10^2
Ti	Titanio . .	48,1	0,1	48,0	4.10^2
Tl	Tallio. . .	204,0	0,2	204,0	1.10^3
Tu	Tulio . . .	168,5	1	168	1.10^2
U	Uranio . .	238,5	0,5	238,0	4.10^2
Va	Vanadio . .	51,06	0,1	51,0	5.10^2
W	Volframio .	184,0	0,5	184,0	3.10^2
X	Cenon. . .	130,2	0,2	130,0	6.10^2
Y	Ittrio . . .	89,0	0,2	89,0	4.10^2
Yb	Itterbio . .	172,0	1	172	1.10^2
Zn	Zinco . . .	63,37	0,05	63,00	1.10^3
Zr	Zirconio . .	90,6	0,2	91,0	4.10^2

Mediante i pesi atomici esatti si calcolano le percentuali e mediante quelli approssimati e gli errori, si trova l'errore relativo delle stesse. Gli zeri dopo la virgola o dopo l'ultima cifra decimale significativa fanno riconoscere il numero delle cifre esatte, quelle cioè, che precedono nel peso atomico l'ultimo zero o l'ultima cifra, i quali sono affetti dall'errore < 1 del loro ordine di grandezza (1).

Dall'esame degli errori relativi dei pesi atomici si scorge che nessuno è maggiore di $1/10^2$ ed anzi il maggiore di essi è $< 1/10^2$.

E poichè un composto o gruppo di elementi ha un errore relativo minore del maggiore fra gli errori relativi dei suoi elementi — infatti la formula chimica è una somma ed i coefficienti (indici od esponenti dei pesi atomici) eventuali non influiscono nell'errore relativo —, se ponessimo che gli errori relativi degli elementi componenti fossero tutti eguali fra loro, e cioè fosse

$$\frac{e'}{N'} = \frac{e}{N}, \quad \frac{e''}{N''} = \frac{e}{N}, \quad \frac{e'''}{N'''} = \frac{e}{N} \text{ ecc.,}$$

si avrebbe:

$$\frac{e + e' + e'' + e''' \ldots\ldots}{N + N' + N'' + N''' \ldots\ldots} = \frac{e}{N};$$

quindi ponendo $<$ invece di $=$ si ha che l'errore relativo della somma degli elementi è minore del maggiore errore relativo di questi (2).

Laonde non essendovi, come abbiamo detto, errore relativo di elemento alcuno maggiore di $1/10^2$ — ed anzi sempre $< 1/10^2$ — così in nessun caso, l'errore di un composto potrà essere minore di $1/10^2$.

Fra gli 81 elementi citati non ve ne sono che 5 l'errore relativo dei quali abbia limite $< 1/10^2$ e fra questi i due meno rari sono il Berillio e il Litio.

Gli elementi che hanno errori relativi fra i più piccoli sono in ordine crescente di questi: Ag : $\frac{1}{5.10^3}$; Ba, I : $\frac{1}{4.10^3}$; Br, K, Cl : $\frac{1}{3.10^3}$; Co, Ni, Sr, N, Cs, C, Na, Bi, Pb, Rh, H : $\frac{1}{2.10^3}$: Ar, Au, Pt. Fe, Yb, Rb, As, Ce, Ca, Cu, Cr, Mn, Pd, Tl : $\frac{1}{10^3}$.

(1) **Nella tabella dei pesi atomici precitata il peso atomico di Ta è dato a 181,0 e l'errore 1,0; di Tu: 168,5 e 1,0; di Yb; 172,0 e 1,0: di Va: 51,06 e 0.1; di P: 31,04 e 0,1; di Ce: 140,25 e 0,1.**

(2) **Vedi la nota 1 di pag. 191.**

Mediante una regola relativa ai numeri approssimati si può anche in modo rapido stabilire il numero delle cifre esatte dei percenti senza calcolarli; infatti ([1]): *il numero delle cifre esatte d'un quoziente o prodotto é lo stesso numero meno uno delle cifre esatte del fattore o termine del rapporto che ne ha meno.* In questo numero di cifre è compresa quella il cui errore è $<$ 1, dei suo ordine di grandezza, e le cifre si contano a cominciare dalla prima significativa a sinistra.

Applicando questa regola ad un esempio basterà trovare il numero delle cifre esatte del numeratore e del denominatore della percentuale. Siano per esempio da stabilire nella Iodidrite le due percentuali esatte:

$$100\,\frac{Ag}{Ag\ I} = 45{,}945\ldots \quad e \quad 100\,\frac{I}{Ag\ I} = 54{,}054\ldots$$

Si ha dalla tavola, che Ag e I, hanno 4 cifre esatte. Per Ag I si ha l'errore relativo $< \frac{0{,}02 + 0{,}03}{235{,}00} < \frac{1}{4.10^3}$ e poichè 4 è maggiore della prima cifra di 235,00 si hanno per il denominatore 4 cifre esatte; i due quozienti dunque ne avranno soltanto *tre,* cioè rispettivamente 45,9 e 54,0.

Concludendo adunque, per ciò che abbiamo detto, che nessun elemento ha più di *quattro* cifre esatte e quindi nessun gruppo di elementi o composto può averne di più, resta dimostrato che nessun per cento di elementi o gruppi di elementi in un composto ha più di *tre* cifre esatte; abbiamo anche visto che di tali cifre non se ne può avere meno di *due* e quindi qualunque percentuale dovrà avere 2 o 3 cifre esatte ([2]).

II.

Si considerino ora le percentuali in rapporto alle sostanze effettivamente pesate.

([1]) Vedi la nota 1 di pag. 191.

([2]) Un esempio nel quale tutte due le percentuali di un composto non hanno che due sole cifre esatte lo si si ha nel calcolo di queste per il Litio e Fluoro o Berillio e Fluoro, rispettivamente in $Li\ F$ e $Be\ F_2$. Queste percentuali non hanno che due cifre esatte; le altre, che comunemente si danno non hanno valore alcuno.

Si abbia, per esempio, un minerale antimonifero contenente della antimonite ($Sb_2 S_3$) e del quarzo.

Da g. 1,2543 di tale minerale si ottennero all'analisi g. 0,3255 di trisolfuro d'antimonio, e da g. 1,1725 dello stesso minerale si ottennero g. 0,6330 di solfato di bario. Si avrebbe rispettivamente:

$$Sb\,\% = 100\frac{0,3255}{1,2543}\cdot\frac{2\,Sb}{2\,Sb+3\,S} = 100\frac{0.3255}{1,2543}\cdot\frac{240,4}{336,61} = 18,533\ldots$$

$$S\,\% = 100\frac{0,6330}{1,1725}\cdot\frac{S}{Ba+S+4O} = 100\frac{0,6330}{1,1725}\cdot\frac{32,07}{233,44} = 7,416\ldots$$

Troviamo le cifre esatte di queste percentuali.

L'errore assoluto d'ogni pesata è <1 del più piccolo peso che può essere pesato dalla bilancia; nel nostro caso un decimilligrammo, e per gli errori relativi si ha rispettivamente:

errore relativo di g. 0,3255 $< \frac{1}{3.10^3}$

» di g. 1,2543 $< \frac{1}{1.10^4}$

» di 2 Sb o Sb $< \frac{1}{4.10^2}$

» di 2 Sb + 3 S $< \frac{1}{5.10^2}$

e quindi l'errore relativo di $Sb\,\% = 18,533\ldots$ è

$$< \frac{1}{3.10^3} + \frac{1}{10^4} + \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^2} < \frac{1}{2.10^2}$$

e poichè 2 è minore della prima cifra di 18,533 si hanno tre cifre esatte: 18.5.

Si vede facilmente come crescendo la ricchezza in antimonio del minerale il numero delle cifre esatte del percento di questo elemento decresce da tre a due poichè nell'antimonite pura, come abbiamo dedotto a pag. 190, ha soltanto due cifre.

Analogamente per lo zolfo si ha:

$$\text{errore relativo di g. } 0,6330 < \frac{1}{6.10^3}$$

$$\text{» di g. } 1,1725 < \frac{1}{1.10^4}$$

$$\text{» di S } < \frac{1}{3.10^3}$$

$$\text{» } Ba + S + 4O < \frac{0,03 + 0.01}{233,00} < \frac{1}{5.10^3}$$

e quindi l'errore relativo di $S^0/_0 = 7,416\ldots$ è

$$< \frac{1}{6.10^3} + \frac{1}{1.10^4} + \frac{1}{3.10^3} + \frac{1}{5.10^3} < \frac{1}{10^3}$$

e poichè h è 1 e la prima cifra di 18,533... è 1 si hanno tre cifre esatte: 7,41.

Se nell'esempio citato si fosse presa una quantità di minerale tre volte più piccola per dosare l'antimonio e cinque volte più piccola per dosare lo zolfo, il calcolo delle percentuali, senza tener conto dell'errore, darebbe gli stessi numeri (infatti sono 0,3255 e 1,2543 ambedue divisibili per 3 e sono 0,6330 e 1,1715 ambedue divisibili per 5).

Ma il calcolo dell'errore relativo dà ora rispettivamente per l'antimonio.

$$< \frac{1}{10^3} + \frac{1}{4,10^3} + \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^2} < \frac{1}{10^2}$$

e quindi il numero 18.533... poichè $p = h$, ha due sole cifre esatte; 18; e per lo zolfo

$$< \frac{1}{10^3} + \frac{1}{2.10^3} + \frac{1}{3.10^3} + \frac{1}{5.10^3} < \frac{1}{4.10^2}$$

e quindi il numero 7,416... poichè è $4 < 7$, ha due sole cifre esatte 7, 4.

Segue da questo esempio quanta sia l'importanza del calcolo dell'errore se esso permette di trovare la quantità minima di sostanza necessaria per avere il massimo dell'esattezza nelle cifre della percentuale. Se quindi fosse utile dal punto di vista dell'analisi operare

su di una quantità maggiore questa non muterebbe l'errore, con una quantità invece minore di sostanza, le cifre esatte diminuirebbero, fino anche a nessuna, per modo che l'analisi non avrebbe più valore alcuno [1].

Questo limite potrà essere facilmente trovato.

[1] Il nessun valore che comunemente vien dato alle analisi per la quantità troppo piccola di sostanza impiegata si attribuisce soltanto agli errori nelle manipolazioni analitiche. Questi errori restano costanti dentro certi limiti delle quantità impiegate, inversamente alle quali, crescono relativamente. Gli errori dei quali ci occupiamo sono indipendenti dalle manipolazioni anzidette: essi sono dovuti a ciò che le misure (pesate, nel caso nostro) hanno l'approssimazione < 1 dell'unità di misura. Questa unità può variare con la precisione e sensibilità della bilancia, e noi la consideriamo del decimilligrammo; una unità più piccola di questa non ha esistenza fisica.

Ad esempio i rapporti seguenti, fra i pesi di 10 oggetti effettivamente pesati con la bilancia fino ai decimilligrammi:

$$\frac{4,4444}{2,2222}, \frac{0,4444}{0.2222}, \frac{0,0444}{0,0222}, \frac{0.0044}{0,0022}, \frac{0,0004}{0.0002}$$

sarebbero tutti eguali a 2 se i numeri fossero astratti, sono invece rispettivamente:

$$2,000 + e, \ 2,00 + e_{,}, \ 2,0 + e_{,,}, \ 2 + e_{,,,}$$

dove e, $e_{,}$, $e_{,,}$, $e_{,,,}$ sono numeri formati da cifre indeterminate e in numero indeterminato, non pertanto tali che $e < 0,001$, $e_{,} < 0,01$, $e_{,,} < 0,1$ $e_{,,,} < 1$. Il quinto rapporto citato non ha significato alcuno poichè esso è un indeterminato fra gli innumerevoli numeri compresi fra 5 e 1.

Ciò può sembrare assurdo: infatti per un $e \gtrless 0$ non può essere:

$$\frac{0,0004}{0,0002} = 2 + e;$$

non dimenticando però che i due numeri del rapporto sono numeri concreti di misura, sussiste perciò l'eguaglianza:

$$\frac{0,0004 + \varepsilon}{0,0002 + \eta} = 2 + \mathrm{E} \text{ dove } \mathrm{E} < 1 \text{ per } \varepsilon = \eta < 0,0001 .$$

Posto infatti che sia $\frac{a + \varepsilon}{b \pm \eta} = q \pm \mathrm{E}$, sarà $\mathrm{E} = \frac{a\eta + b\varepsilon}{b^2 - \eta^2}$ e $q = \frac{ab + \varepsilon\eta}{b^2 - \eta^2}$ e perciò un valor mass. di q, $\mathrm{Q}_{,} = \frac{a + \varepsilon}{b - \eta}$ e un valor minimo $\mathrm{Q}_{,,} = \frac{a - \varepsilon}{b + \eta}$.

Nell'esempio citato si ha rispettivamente $q = 3$, $\mathrm{E} = 2$ donde $\mathrm{Q}_{,} = 5$ $\mathrm{Q}_{,,} = 1$.

L'analisi qualitativa permette, nell'esempio di pag. 199 di trovare il percento di antimonio e di zolfo con l'approssimazione di nn decimo. Si saprà dunque che l'antimonio è *circa* 20 $^0/_0$ forse meno che più e lo zolfo è *meno* del 10 $^0/_0$.

Se la quantità di antimonio del minerale fosse superiore al 20 $^0/_0$ non sarebbe possibile avere più di due cifre esatte nel rapporto centesimale; infatti se A è la quantità di trisolfuro che si ottiene dalla quantità B di minerale si ha:

$$100 \frac{A}{B} \frac{2\,Sb}{2\,Sb + 3\,S} = 20 \text{ donde ponendo } \frac{2\,Sb}{2\,Sb + 3\,S} = M = 0{,}7141\ldots$$

si ricava: $A = \frac{1}{5} \frac{B}{M}$ e $B = 5\,A\,M$.

L'errore relativo di M è $< \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^2}$ e per trovare il limite B cominciamo a dare a questa quantità di minerale un valore esagerato per modo che si abbia il limite minimo dell'errore.

Poniamo $B = 2.10^5\,u$ (u sia l'unità pesabile; nel nostro caso decimilligrammo) allora (tenendo conto soltanto della prima cifra significativa 5 di $A = \frac{1}{5} \frac{2.10^5\,u}{7141.10^{-4}}$, il cui ordine di grandezza è: 10^4) l'errore relativo dell'antimonio per cento diviene

$$< \frac{1}{2.10^5} + \frac{1}{5.10^4} + \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^2} < \frac{1}{2.10^2}$$

ed evidentemente non muta, nello stesso minerale, al crescere di B, poichè questo errore come abbiamo visto a pag. 190 si ha nell'antimonite pura. Si potrà del resto verificare quanto sopra dando a B un valore $> 2.10^5$.

Concludendo dunque le cifre esatte del percento, quando sia del 20, sono due: le due cifre d'interi; e per poterle avere è necessario che nessuno dei due termini A e B ne abbia meno di tre esatte. Essendo $A < B$, dando ad A il valore $10.^3\,u$, B avrà l'altro valore $3.10^3\,u$ (tenendo conto della sola sua prima cifra significativa a sinistra).

Come nel caso antecedente si calcola l'errore relativo

$$< \frac{1}{3.10^3} + \frac{1}{10^3} + \frac{1}{4.10^2} + + \frac{1}{5.10^2} < \frac{1}{10^2}$$

per cui $B = 3.10^3\,u$ è la minima quantità di minerale antimonifero atta a conferire il massimo numero di cifre esatte alla percentuale dell'antimonio contenutovi.

Se anche questo percento fosse maggiore la detta quantità di B sarebbe sufficiente a dare al percento di Sb le sue due cifre esatte.

Ma l'apprezzamento della percentuale di antimonio essendo inferiore al 20, e non dovendo essere superiore al 15 (perchè un errore di 5 per 100 nell'apprezzamento non dovrebbe farsi) è necessario trovare il valore minimo che dia a questa percentuale le sue possibili cifre esatte.

Intanto cominciamo col trovare quante sono queste cifre esatte e cioè se sono tre piuttosto che due.

Come nel caso precedente diamo a B un valore esagerato per es. $B = 10^6\,u$, si avrà $A = 2.10^5\,u$ e l'errore è:

$$< \frac{1}{10^6} + \frac{1}{2.10^5} + \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^4} < \frac{1}{2.10^2}$$

che non cresce crescendo B, per cui il massimo di cifre esatte della percentuale 15 di Sb, è di 3, e cioè la 1ª cifra decimale di questa percentuale è esatta come le cifre intere di essa.

Ora poniamo $A = 10^3\,u$, e cioè che A abbia 4 cifre esatte, per cui le avrà ancora B che è maggiore di A. Si ottiene $B = 4.10^3\,u$, e perciò l'errore è:

$$< \frac{1}{4.10^3} + \frac{1}{10^3} + \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^2} < \frac{1}{10^2}\;.$$

per cui la quantità di B, $4.10^3\,u$ è insufficiente a dare alla percentuale le sue possibili cifre esatte.

Raddoppiando A si ha ancora l'errore $< \frac{1}{10^2}$, ma triplicando A si ha $B = 10^4\,u$, e l'errore diviene:

$$< \frac{1}{10^4} + \frac{1}{3.10^3} + \frac{1}{4.10^2} + \frac{1}{5.10^2} < \frac{1}{2.10^2}$$

per cui la percentuale ha le sue prime tre cifre esatte, e cioè le due cifre d'interi e la prima cifra decimale. Dunque $B = 10^4\,u$ ossia con maggiore approssimazione $B =$ gr. 1,3 circa è la minima quantità di

sostanza da adoperare nell'analisi, per avere la percentuale di 15, con non soltanto le due cifre intere esatte, ma ben anche la prima cifra decimale di essa.

Eseguita la prima analisi e trovato la percentuale del Sb e l'errore relativo di esso, si potrà eventualmente ridurre, in una seconda analisi, se ciò è utile o necessario nel caso considerato, la quantità di sostanza.

Nel caso deil'esempiò di pag. 199 bastava adoperarne 11560 *u* ossia gr. 1,1560 e quindi circa gr. 1,2. Infatti se n'è adoperata poco di più.

Se le manipolazioni analitiche non consentissero di adoperare la quantità necessaria di materiale per l'analisi, affichè il percento abbia il numero di cifre esatte che potrebbe avere, o se non si può disporre di quella quantità di sostanza, evidentemente le cifre esatte della percentuale diminuiscono, ed il calcolo dell'errore ci farà conoscere su quali cifre della percentuale si possono basare le conclusioni dell'analista.

In modo affatto analogo si trova la quantità minima necessaria del minerale antimonitifero (di pag. 199) affinchè la percentuale di zolfo abbia il massimo possibile di cifre esatte; ed in modo perfettamente analogo si trova la minima quantità della sostanza da adoperare in qualsiasi analisi perchè la percentuale dell'elemento o gruppo di eiementi che si dosa abbia il massimo possibile di cifre esatte.

***

È regola, rigettando le cifre non esatte d'un numero approssimato in difetto, aggiungere una unità all'ultima cifra del numero, ed in tal caso l'errore è minore di una unità dell'ordine di grandezza dell'ultima cifra che si conserva. Perciò nell'esempio di pag. 199 diventano.

$$\text{Sb}\ \% = 18{,}6$$
$$\text{S}\ \% = 7{,}42$$

in quello di pag. 190 relativo all'antimonite pura diventano:

$$\text{Sb}\ \% = 72$$
$$\text{S}\ \% = 28{,}6$$

in quello di pag. 191 relativo all'anortite diventano:

$$CaO\ {}^0/_0 = 20,2$$
$$Al_2O_3\ {}^0/_0 = 37$$
$$SiO_2\ {}^0/_0 = 44.$$

Ciò è legittimo, benchè l'abitudine d'approssimare un numero a mezza unità dell'ultima cifra, che si conserva, — senza tener conto dell'errore suo — farebbe ritenere, p. es. nell'antimonite, giusto uguagliare la percentuale di zolfo a 28,6 ma non quella dell'antimonio a 72

Infatti se lo zolfo nell'antimonite pura ha il per cento *vero*: V che approssimato in difetto è 28,582 ... avremo: $V = 28,582 + \varepsilon$.

Essendo $1/4.10^2$ l'errore relativo di Sb in Sb_2S_3 l'errore assoluto di 28,582 è

$$\varepsilon < 28,582 \times \frac{1}{4.10^2} < 0,07\ldots < 0,08.$$

Sostituendo a 28,582 ... il valore 28,6 si ha:

$$28,582 = 28,6 - e \text{ ed } e = 0,018$$

donde: $$V = 28,6 + (\varepsilon - e)$$

dove $(\varepsilon - e) < 0,08 - 0,018 < 0,062 < 0,1$

Sostituendo invece a 28,582 ... il valore 28,5 si avrebbe avuto:

$$e = -0,082 \text{ ed } \varepsilon - e < 0,08 + 0,082 < 0,162 \text{ quindi } > 0,1.$$

Per l'antimonio analogamente sarebbe

$$V = 71,418 + \varepsilon;$$

ed essendo $1/2.10^2$ l'errore della percentuale di Sb in Sb_2S_3 l'errore assoluto di 71,418 è $\varepsilon < 71,418 \times \frac{1}{2.10^2} < 0,35 < 0,4$.

Sostituendo a 71,418 il valore 72 si ha:

$$71,418 = 72 - e \text{ ed } e = 0,582$$

donde: $V = 72 + (\varepsilon - e)$ ed $\varepsilon - e < 0{,}4 - 0{,}582 < -0.182$ in valore assoluto < 1.

Sostituendo invece a 71.418 il 71 si avrebbe avuto:

$$e = -0{,}418 \text{ e } \varepsilon - e < 0{,}4 + 0{,}418 < 0{,}818 < 1 \text{ e però} > 0{,}182$$

La somma poi

$$\begin{array}{r} 71{,}418\ldots \\ +\ 28{,}581\ldots \\ \hline =\ 99{,}999\ldots \end{array}$$

ha l'errore $E < 0.4 + 0{,}08 < 0{,}48$ quindi ha solo le prime due cifre esatte infatti l'errore relativo $< \frac{0{,}48}{99.999} < \frac{1}{2.10^2}$; epperò, secondo la regola, la somma diviene 100 con l'errore < 1.

Un errore in valore assoluto < 1 è quindi matematicamente necessario nel caso citato della percentuale di Sb in Sb_2S_3 e nella generalità dei casi.

Padova. — Scuola e laboratorio di Chimica generale del R. Istituto Tecnico G. B. Belzoni.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLVIII

N

O

P

Q

R

S

T

V

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLVIII

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M